B.C.U.
II 460 534

Ariana ANTONIU
Marius ANDRUH

Elena CRISTUREAN
Marilena CIMPOEŞU

SINTEZE

ÎN CHIMIA COMPUŞILOR METAL-ORGANICI ŞI ÎN CHIMIA HETEROCICLURILOR ANORGANICE

EDITURA UNIVERSITĂŢII BUCUREŞTI
1995

Cota III 460 534
Inventar 793 559

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

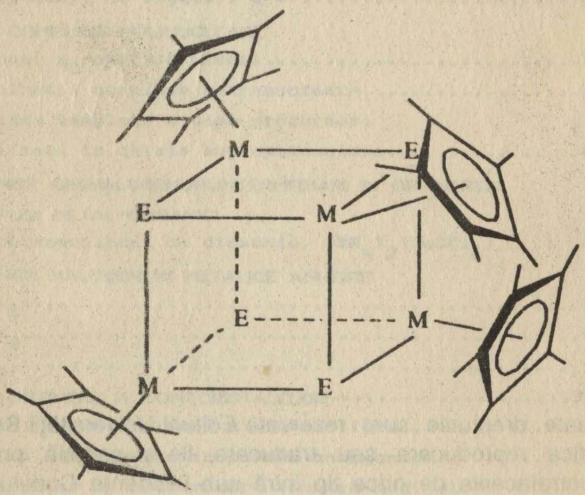
Ariana ANTONIU
Marius ANDRUH

Elena CRISTUREAN
Marilena CIMPOESU

b. 101663

SINTEZE

ÎN CHIMIA COMPUŞILOR METAL-ORGANICI ŞI ÎN CHIMIA HETEROCICLURILOR ANORGANICE



EDITURA UNIVERSITĂŢII BUCUREŞTI
1995

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Biblioteca Centrală Universitară
BUCUREŞTI
Cota III 460534
Inventar 793559
RMF 269/95

Referenţi ştiinţifici : Acad. Prof. MARIA BREZEANU
Prof. dr. ANGELA KRIZA

Toate drepturile sunt rezervate Editurii Universităţii Bucureşti. Orice reproducere sau traducere, fie şi parţială, precum şi contrafacerile de orice tip intră sub incidenţa Codului Penal.

ISBN – 973 – 9160 – 80 – 8

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CUPRINS

- 1. SINTEZA UNOR COMPUSI METAL-ORGANICI
  - 1.1. Ferocenul, $(C_5H_5)_2Fe$.....1
  - 1.2. Tetrabutilstaniu, $(C_4H_9)_2Sn$.....5
  - 1.3. Dietilzinc, $(C_2H_5)_2Zn$.....9
  - 1.4. Hexacarbonilcrom, $Cr(CO)_6$.....12
- 2. UN EXEMPLU DE SINTEZA COMPLEXA IN CHIMIA METAL-ORGANICA
  - Compusi cu structura de tip cuban.....16
- 3. SINTEZA UNOR HETEROCICLI ANORGANICI
  - 3.1. Heterocicli cu legaturi B-O.....28
  - 3.2. Heterocicli cu legaturi B-N.....34
  - 3.3. Compusi heteroatomici cu legaturi Si-O.....39
  - 3.4. Heterocicli cu legaturi Si-S.....46
  - 3.5. Compusi heteroatomici cu legaturi Si-N.....50
  - 3.6. Compusi heteroatomici cu legaturi P-N.....53
  - 3.7. Heterocicli cu legaturi S-N.....63
- 4. COMBINATII COMPLEXE POLINUCLEARE
  - 4.1. Compusi μ_3-oxotrinucleari.....74
  - 4.2. Combinatii complexe tetranucleare.....79
  - 4.3. Sinteze template a unor precursori utilizati in chimia supramoleculara.....82
- 5. SINTEZA UNOR OXOHALOGENURI,INTERMEDIARI IN OBTINEREA UNOR COMPUSI METAL-ORGANICI
  - Pentaclorooxomolibdat de diamoniu, $(NH_4)_2[MoOCl_5]$.....87
- 6. SINTEZA UNOR HALOGENURI METALICE ANHIDRE
  - 6.1. $CrCl_3$.....91
  - 6.2. $NiCl_2$.....93
  - 6.3. VCl_3.....94
- 7. TEHNICI DE OBTINERE A MONOCRISTALELOR.....95

ANEXA I *Tehnici de anhidrizare a solventilor*.....106

ANEXA II *Tehnici structurale in chimia anorganica*.....109

ANEXA III *Date fizice si recomandari tehnico-medicale pentru substantele chimice utilizate in sintezele propuse*.....128

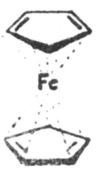
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1. SINTEZA UNOR COMPUSI METAL-ORGANICI

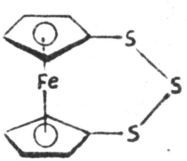
1.1. FEROCENUL, $(C_5H_5)_2Fe$

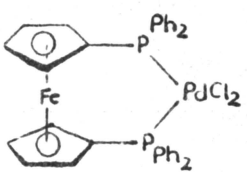
Ferocenul, $(C_5H_5)_2Fe$, a fost sintetizat pentru prima oara de Pauson in 1951 prin tratarea cu clorura ferica a bromurii de ciclopentadienil magneziu, urmata de tratarea cu un agent reducator. Consacrarea denumirii de ferocen este datorata lui Woodward, denumirea completa fiind bis-(ciclopentadienil)fier(II). Structura lui a fost stabilita prin difractie cu raze X, pe cristale, difractia electronilor ,in faza gazoasa, spectroscopie IR si Raman. Atomul de fier este cuprins,central, intre doua inele ciclopentadienilice paralele, la egala distanta de cei 10 atomi de carbon.



Din punct de vedere electric ferocenul este neutru, cele doua sarcini pozitive ale ionului Fe^{II} compensand sarcinile negative ale ionilor ciclopentadienil. Prin oxidare formeaza cationul de feroceniu $[(C_5H_5)_2Fe]^+$, albastru si da saruri solubile in apa.

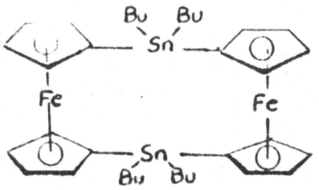
Se cunosc o serie de derivati substituiti ai ferocenului. Astfel, o clasa ar fi aceea a derivatilor prezentind punti intre cele doua inele ciclopentadienilice, ca in exemplele urmatoare:



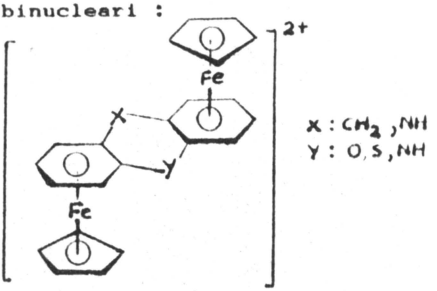


https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

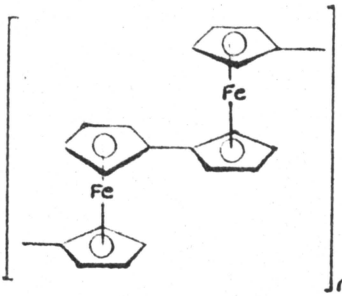
Deasemeni se pot realiza punti intre unitati separate de tip ferocen, conducind la compusi binucleari :



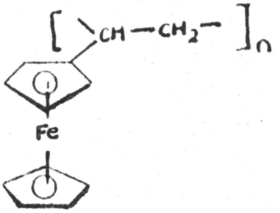
;



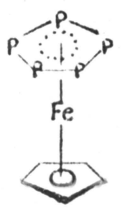
sau polimeri:



;



S-a semnalat existenta unui ferocen mixt, ce contine in locul unuia din ionii ciclopentadienil, un homociclu fosfanic, de cinci atomi de P,putind privi aceasta structura ca un pas catre un "ferocen anorganic"- $[(\eta^5\text{-}P_5)_2Fe]$.



Sinteza cuprinde doua faze:

1. Sinteza clorurii de Fe(II)
2. Sinteza ferocenului

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1. Sinteza clorurii de Fe(II), $FeCl_2$

Aceasta etapa decurge conform reactiei:

$$Fe + 2\ FeCl_3 \xrightarrow{THF} 3\ FeCl_2$$

Materiale:	Substante:
-balon cu 3 gituri	-THF anh.(100 ml)
-condensator de reflux	-$FeCl_3$ anh.(27.1 g)
-agitator mecanic	-Fe pulbere (4.7 g)
-sursa N_2	

Intr-un balon de 250 ml, cu trei gituri, prevazut cu agitator mecanic, condensator de reflux si admisie de azot, se introduc 100 ml THF anhidru. Se adauga apoi, in portii,sub agitare,27.1 g (0.166 moli) $FeCl_3$ anhidra si apoi 4.7 g (0.084 moli) pulbere de fier. Amestecul se incalzeste la reflux, sub agitare si in atmosfera de azot, timp de 4.5 ore. La sfirsit, masa de reactie apare ca o pulbere gri , reprezentind aproximativ 0.25 moli $FeCl_2$.

2. Sinteza ferocenului

Procesul are loc conform reactiei:

$$2\ C_5H_6 + FeCl_2 + 2\ (C_2H_5)_2NH \longrightarrow (C_5H_5)_2Fe + 2\ (C_2H_5)_2NH_2^+Cl^-$$

Materiale:	Substante:
-pompa de vid	-C_5H_6 (42 ml)
-baie de gheata	-$(C_2H_5)_2NH$ (42 ml)
	-eter de petrol

Balonul avind continutul sintezei din etapa anterioare este racordat la vid, pentru evaporarea completa a tetrahidrofuranului si apoi racit intr-o baie cu gheata.Se adauga la rece un amestec de 42 ml(0.5 moli) ciclopentadiena si aproximativ 100 ml (1 mol) dietil amina.Amestecul se agita energic timp 8-10 ore.Exceaul de amina se indeparteaza apoi in vid si reziduul se extrage repetat cu eter de petrol fierbinte.Extractul se filtreaza fierbinte si

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

solventul se evapora.Se obtin 34-39 g. ferocen de puritate aproximativ 80% .Produsul se poate purifica prin recristalizare din pentan sau ciclohexan, sau prin sublimare.

ATENTIE! -Tetrahidrofuranul (THF) se poate purifica prin refluxare pe KOH solid.De multe ori, la incalzirea tetrahidrofuranului cu KOH solid s-au semnalat explozii. Se recomanda cu insistenta ca aceasta metoda de uscare sa nu fie folosite daca testul cu solutii acidulate de KI indica prezenta peroxizilor.Urmele de peroxizi pot fi indepartate prin tratare cu clorura de Cu(I).

-Ciclopentadiena se prezinta sub forma dimera, asa incit ea trebuie in prealabil depolimerizata, prin refluxare pe span de fier.

CONSERVAREA PRODUSULUI: -Ferocenul se pastreaza in vase de sticla perfect uscate si etanse.

PROPRIETATI GENERALE: -Ferocenul recristalizat se prezinta sub forma unor ace portocalii, avind punctul de topire la 173-174°C.Sublimeaza, moleculele fiind stabile si in faza gazoasa.

BIBLIOGRAFIE

1.Edward ,Abel W.; Booth,Martin; Orsell,Keith :*J.Organometallic. Chem.* 1980,186,123-125

2.Grazziani,R.:*J.Organometallic.Chem.* 1980,187,381

3.Chamizo,Jose;Ruiz -Mazon, Marina;Salcedo, Roberto;Toscano,Rubin: *Inorg.Chem.* 1990 29 781-5

4.*Organic Synthesis*, 1963, 4 ,473-477

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1.2. TETRABUTILSTANIU, $(C_4H_9)_2Sn$

Combinatiile metal-organice ale staniului au proprietati chimice deosebite de cele ale altor compusi similari, datorita probabil caracterului metalic al staniului, mai pronuntat decit cel al elementelor precedente din grupa. Legatura Sn-C este mai slaba decit legaturile Si-C si Ge-C, de aceea reactiile care decurg cu scindarea de legaturi Sn-C devin mai importante si ajung sa aiba chiar valoare preparativa. O alta caracteristica a staniului este tendinta sa de a realiza numere de coordinatie mai mari decit 4, adeseori prin polimerizarea unor derivati functionali. Usurinta cu care staniul realizeaza numere de coordinare mari se manifesta si in tendinta mai pronuntata a combinatiilor staniuorganice de a forma aducti cu baze Lewis.

Combinatiile staniuorganice au foat cercetate in buna masura inca in prima jumatate a secolului, dar interesul fata de aceasta grupa de combinatii metalorganice a crescut mai ales dupa descoperirea unor utilizari ca stabilizatori pentru policlorura de vinil, antioxidanti pentru cauciuc, catalizatori, etc.

O clasificare a compusilor staniuorganici dupa tipurile de compusi nu poate incepe decit cu tetraorganostananii, SnR_4, care de altfel sint si cei mai cunoscuti.

Compusii tetrasubatituiti se pot prepara prin metodele clasice de formare a legaturilor metal-carbon. Reactiile bazate pe folosirea reactivilor Grignard dau randamente bune si de regula porneac de la tetraclorura de staniu (pentru derivatii simetrici) sau de la orice compus halogenat (pentru derivatii asimetrici).

$$SnCl_4 + 4RMgX \longrightarrow SnR_4 + 4MgClX$$
$$R_2SnCl_2 + 2R'MgX \longrightarrow SnR_2R'_2 + 2MgClX$$

Se pot folosi cu succes derivati litiuorganici, care de multe ori dau randamente mai bune decit reactivii Grignard, sau compusi aluminiuorganici ca alchilanti.

Sinteza directa, rareori folosita pentru obtinerea unor compusi complet subatituiti (in schimb larg aplicata pentru

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

prepararea derivatilor halogenometalorganici) a fost totuai intrebuintata la prepararea $Sn(C_6F_5)_4$, prin incalzirea iodopentafluorbenzenului cu staniu metalic la 240°C.

Proprietatile chimice ale tetraorganostananilor, determinate mai alea de labilitatea legaturii Sn-C, se concretizeaza in reactii de redistributie a liganzilor si scindare partiala a legaturilor Sn-C, conducind in anumite conditii la produsi de tipul: R_3SnX (prin tratarea cu X_2 sau HX), $SnR_nR'_{4-n}$ (prin tratarea cu SnR'_4 in prezenta de $AlCl_3$), $(R_2SnS)_3$ (in prezenta de S), $R_3Sn-OSOR$ (in SO_2 lichid) sau R_nSnCl_{4-n} (prin tratarea cu $SnCl_4$).

Prezentam in continuare o varianta clasica de obtinere a unui compus tetraorganostanan, ce utilizeaza in reactie un reactiv Grignard si tetraclorura de staniu.

SINTEZA TETRABUTIL-STANIULUI $Sn(C_4H_9)_4$

Sinteza cuprinde urmatoarele etape:

1.)Obtinerea bromurii de butil-magneziu , C_4H_9MgBr, conform reactiei Grignard:

$$Mg + C_4H_9Br \xrightarrow{\text{eter etilic}} C_4H_9MgBr$$

2.)Cuplarea bromurii de butil magneziu cu tetraclorura de staniu:

$$4\ C_4H_9MgBr + SnCl_4 \xrightarrow{\text{eter etilic}} Sn(C_4H_9)_4 + 4\ MgBrCl$$

Materiale:	Substante:
-balon cu 3 gituri	-Mg (3.15 g)
(250 ml)	-C_4H_9Br (10 ml)
-refrigerent ascendent	-$SnCl_4$ (4.2 g)
-pilnie picuratoare	-eter etilic anh.
	(100 ml)

Se introduce in balonul de reactie magneziul activat cu citeva cristale de iod,peste care se adauga 60 ml eter etilic anhidru. Din pilnia picuratoare care se ataseaza la unul din gituri, se introduce treptat, o solutie de bromura de butil in 20 ml eter etilic anhidru. Daca reactia nu incepe in trei minute, se incalzeste putin.Dupa inceperea reactiei debitul de bromura de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

butil se regleaza astfel incit eterul sa se gaseasca intr-o atare de fierbere slaba.

Dupa introducerea intregii cantitati de bromura de butil, amestecul de reactie se mai fierbe o jumatate de ora, apoi se adauga o solutie eterica de $SnCl_4$ (4.2 g in 20 ml eter anhidru). Tetraclorura de staniu nu se adauga direct,ci deja sub forma de solutie in prealabil preparata la rece, pentru a preveni o reactie violenta cu eterul din balon,cu degajare puternica de caldura si formare de eterati cristalizati. Solutia de $SnCl_4$ se adauga sub agitare timp de 45 de minute. Pentru terminarea reactiei amestecul se fierbe 20 de ore pe baie de apa, balonul avind montat un refrigerent ascendent, prevazut la capat cu un tub de uscare cu clorura de calciu. Dupa aceasta refluxare , la amestecul de reactie se adauga apa distilata , pina cind se observa o atenuare a fierberii .Se adauga apoi o solutie de HCl 10% ,pina la trecerea in solutie a intregii cantitati de sare de magneziu formata in timpul reactiei.Se formeaza astfel doua straturi nemiscibile din care se separa stratul eteric ce contine tetrabutilstaniul.Solutia eterica este uscata pe $CaCl_2$ timp de citeva ore, dupa care se separa produsul de eter prin distilare fractionata.

ATENTIE! -$SnCl_4$ compus molecular, se prezinta sub forma unui lichid ce fumega in aer (hidrolizeaza) avind puternice efecte caustice si iritante.

-SnR_4 si $RSnX_3$ prezinta toxicitate ridicata

-pentru manipularea eterului respectati recomandarile din ANEXA III.

CONSERVAREA PRODUSULUI:- produsul se pastreaza in vase uscate si etanse, inchise in atmosfera inerta

PROPRIETATI GENERALE ALE PRODUSULUI:

-este un lichid volatil, cu punct de fierbere 77°C

-solubil in hidrocarburi, compusi halogenati, eteri si sulfura de carbon;solutiile obtinute nu conduc curentul electric

POSIBILITATI DE UTILIZARE A PRODUSULUI:

- ca materie prima in sinteza derivatilor halogenometal-organici, ce au la rindul lor multiple aplicatii preparative

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

BIBLIOGRAFIE

1.Eaborn, C.;Hornfeld, H.L.si Walton D.R.:*J.Organomet.Chem.* **10**, 529 (1967)

2.Deacon,G.B. si Parrott, J.C.:*J.Organomet.Chem.* **22**, 287 (1970)

3.Seyferth,D. si Weiner,M.A.:*J.Am.Chem.Soc.* **83**, 3583 (1961)

4.I.Haiduc: *Chimia Compusilor Metalorganici*,Ed.Stiintifica, 1974

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1.3. DIETILZINC, $Zn(C_2H_5)_2$

Compusii organometalici ai zincului au fost folositi in chimie inca inaintea reactivilor Grignard (Frankland, 1849).

Cele mai simple tipuri de derivati zincorganici sint alchilderivatii de forma ZnR_2 si RZnX (X=halogen, OR, NR_2, SR).

Derivatii disubstituiti ZnR_2 sint monomeri cu structura liniara. Compusii RZnX au structuri polinucleare. Halogenurile zincorganice sint formate din lanturi de cicluri Zn_3X_3 in care Zn este tetracoordinat.Alcoxi- si aminoderivatii formeaza structuri dimere cu Zn tricoordinat, sau tetramere, de tip cuban, cu Zn tetracoordinat. Derivatii de tip tiolici realizeaza o larga varietate de clusteri,pina la octameri.

Compusii ZnR_2 formeaza aducti coordinativi de forma L_2ZnR_2 cu liganzi monodentati de tip amine, fosfine sau de forma $LZnR_2$ cu liganzi chelatici ca dioxan, N,N-tetrametiletilendiamina, dipiridil. In prezenta unui excea de compus organo-litic, se pot forma complecsi tri- si tetra-coordinati ca $Li[Zn(C_6H_5)_3]$ si $Li_2[Zn(CH_3)_4]$.

Un astfel de compus metal-organic, ca dietil zincul, se poate obtine in urma reactiei dintre metalul respectiv si un compus halogenat. Prin metoda aceasta, aplicata la metalele bivalente, se obtin compusi organo-metalici micsti. Acestia se pot transforma , in unele cazuri, prin incalzire, in compusi dialchilici. Reactia reuseste mai alea atunci cind dialchil-metalul format este volatil si distila:

$$C_2H_5I + Zn \longrightarrow C_2H_5ZnI$$

$$2\ C_2H_5ZnI \longrightarrow C_2H_5\text{-}Zn\text{-}\ C_2H_5 + ZnI_2$$

Sinteza dietil zincului, C_2H_5-Zn- C_2H_5

Sinteza are la baza reactiile prezentate mai sus si cuprinde doua etape:

1.Prepararea iodurii de etil, C_2H_5I

2.Obtinerea dietilzincului, C_2H_5-Zn- C_2H_5

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1. Prepararea iodurii de etil, C_2H_5I

Materiale:	Substante:
-balon cu fund rotund	-I_2
-dispozitiv Thielepape	-C_2H_5OH absolut
-refrigerent de reflux	-fosfor rosu.

Aparatul folosit in reactie consta dintr-un balon rotund, un dispozitiv Thielepape (fig.1.3.1.) cu refrigerent de reflux. Diapozitivul este prevazut cu o frita pe care se pune cantitatea necesara de iod. In balon se adauga alcoolul etilic absolut si fosfor rosu, intr-un raport molar I_2:alcool:fosfor rosu = =0.5:1:0.33 moli, dupa care balonul se incalzeste la fierbere. Alcoolul condensat in refrigerent se intoarce in balon dizolvind iod. Refluxul se regleaza in asa fel din robinetul dispozitivului Thielepape, ca prin iodul adaugat sa se controleze in mod continuu reactia. Caldura degajata in timpul reactiei este suficienta pentru a se mentine la fierbere continutul balonului.

Fig.1.3.1.

Dupa terminarea reactiei produsul se prelucreaza in modul urmator: daca masa de reactie fierbe sub 100°C, distilarea se face direct din instalatie culegind distilatul cu dispozitivul Thielepape. Produsul se spala cu apa, apoi se usuca pe sulfat de magneziu si se redistila.

Iodura de etil este un lichid incolor cu punct de fierbere 72°C.

In scopuri semimicropreparative se renunta la dispozitivul Thielepape si se foloseste doar un balon rotund prevazut cu refrigerent de reflux.

2. Obtinerea dietilzincului, C_2H_5-Zn-C_2H_5

Intr-un balon cu fund rotund, prevazut cu refrigerent de reflux se introduce iodura de etil preparata proaspat si Zn in cantitatile stoechiometric necesare. Pentru marirea vitezei de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

reactie se poate adauga o cantitate mica de bromura de etil. Amestecul rezultat se agita mecanic, se incalzeste pe baie de apa. Reactia se va considera terminata dupa consumarea intregii cantitati de zinc. Produsul se separa din amestecul de reactie prin distilare, dietilzincul separindu-se la 117°C.

ATENTIE! -pentru manipularea Zn si a fosforului consultati **ANEXA III**

-pentru anhidrizarea solventilor utilizati consultati ANEXA I

CONSERVAREA PRODUSULUI: -produsul trebuie ferit de temperaturi mari si depozitat in recipiente bine inchise

PROPRIETATI GENERALE ALE PRODUSULUI:

-lichid volatil cu punct de fierbere 117°C

-este solubil in hidrocarburi, compusi halogenati, eteri si sulfura de carbon

BIBLIOGRAFIE

1. *Organicum*, 211, Ed.St.si Enciclopedica, 1982
2. C.D.Nenitescu: *Chimie organica*, Ed.Did.si Ped., 1986
3. I.Haiduc: *Chimia compusilor metalorganici*, 1974

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1.4. HEXACARBONILUL DE CROM

Metalcarbonilii sint compusi ai metalelor tranzitionale cu oxidul de carbon, de forma $M_x(CO)_y$. Formula generala a unor astfel de combinatii metalorganice poate fi extinsa, incluzindu-se astfel si derivatii metalcarbonililor, sub forma L_xMR_n, unde L este un ligand π donor-acceptor cu efect stabilizator (CO), iar R poate fi o grupare alifatica, olefinica, aromatica. Desigur in acest caz, apare o mare varietate ce rezulta din intercombinarea grupelor indicate . Elementele care formeaza carbonili sint elementele din grupele a V-a, a VI-a, a VII-a secundare ale sistemului periodic.

Primul metalcarbonil, $Fe(CO)_5$, a fost sintetizat in 1890 in mod independent de catre L.Mond (Anglia) si M.Berthelot (Franta).

Istoria acestor compusi aminteste sinteza carbonililor de cobalt si molibden (1910), crom (1926), wolfram (1928),ruteniu (1936), iridiu (1940), dupa 1950 constatindu-se o extindere mare a lucrarilor din domeniul aceata.

Nomenclatura acestor compusi se face in functie de numarul ionilor metalici si al gruparilor carbonil.

Metalcarbonilii se pot obtine prin metodele descrise mai jos.

-Actiunea directa a CO asupra metalului in stare activa, in conditii de temperatura si presiune ridicata :

$$x\ M + y\ CO \rightleftharpoons M_x(CO)_y$$

-Mentinerea halogenurilor anhidre in atmosfera de CO, in prezenta compusilor organomagnezieni, in mediu de eter:

$$2\ CrCl_3 + 6\ RMgBr + 12\ CO \longrightarrow 2\ Cr(CO)_6 + 3\ R\text{-}R + 6\ MgBrCl$$

O varianta a acestei metode, cu randamente mai mari, consta in inlocuirea derivatului organo-magnezian cu pulberi metalice (Al, Cu, Zn, Ag):

$$WCl_6 + 6\ CO + 2\ Al \longrightarrow W(CO)_6 + Al_2Cl_6$$

- Reactia de descarbonilare a acidului formic in prezenta halogenurilor complexe ale metalelor grupei a VIII-a secundara, metoda utilizata pentru obtinerea halogeno si nitrozo- carbonililor metalelor platinice.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Sinteza hexacarbonilului de crom $Cr(CO)_6$.

Sinteza $Cr(CO)_6$ cuprinde urmatoarele etape:

1) Obtinerea clorurii de crom anhidre
2) Prepararea reactivului Grignard
3) Prepararea oxidului de carbon
4) Reactia $CrCl_3$ cu CO in prezenta reactivului Grignard.

In laborator se poate prepara in conditii bune hexacarbonilul de crom, folosind o instalatie ca cea din figura 1.4.1.

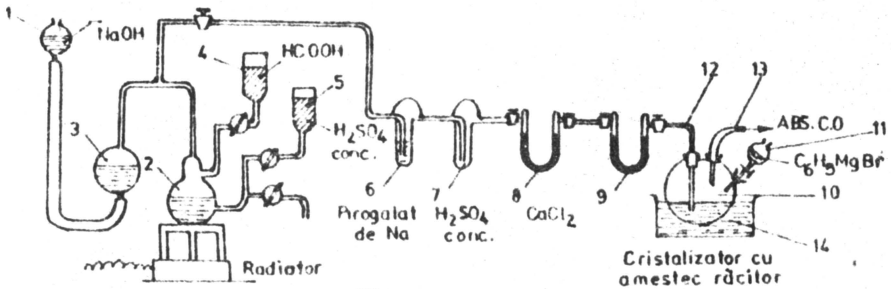


Fig.1.4.1.

1) Obtinerea clorurii de crom anhidre are loc conform procedeului descris in capitolul 6."Tehnici de obtinere a halogenurilor metalice anhidre".

2) Prepararea reactivului Grignard decurge conform metodei expuse in cadrul capitolului 3."Sinteza unor polimeri si heterociclii anorganici".

3) Prepararea oxidului de carbon

In laborator, CO se obtine prin deshidratarea acidului oxalic sau formic.

Generatorul (2) si rezervorul (3) de oxid de carbon sint respectiv 2 baloane de 750 ml. Generatorul are atasate lateral 2 vase (4) si (5) ce contin 10 ml acid formic 85% si respectiv 300 ml acid sulfuric concentrat. Rezervorul de oxid de carbon care este

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

pus in legatura cu vasul de nivel (1) printr-un tub de cauciuc, este umplut pina la jumatate din capacitatea lui, cu NaOH 6N. Vasul de nivel este in asa fel coborit incit acidul sulfuric sa treaca in vasul generator. La fel se procedeaza si pentru a trece acidul formic in vasul generator.

Prin deshidratarea acidului formic se obtine o cantitate apreciabila de oxid de carbon. In momentul in care generarea gazului devine lenta, se incalzeste balonul generator cu ajutorul unei plite electrice. Gazul astfel obtinut este trecut prin vasul de spalare (6) ce contine solutia de pirogalat de sodiu, pentru a fi purificat de urmele de oxigen. Pentru uscare, oxidul de carbon e ste trecut mai departe printr-un vas cu acid sulfuric(7), apoi printr-untub cu $CaCl_2$ anhidra(8) si altul cu P_2O_5(9).

4) Reactia $CrCl_3$ cu CO in prezenta reactivului Grignard.

Curentul de CO este apoi dirijat mai departe spre balonul (10) in care are loc sinteza carbonilului. Acesta este prevazut cu o pilnie picuratoare (11) prin care se introduce reactivul Grignard, un tub de intrare a CO (12) si altul de evacuare a CO nereactionat (13). In vasul de reactie (10) se introduce o suspensie formata din 1.1 g $CrCl_3$ anhidra in 70 ml eter etilic absolut. Se agita puternic si balonul este este racit la -70°C intr-un vas cu amestec racitor format din zapada carbonica si acetona. Dupa o ora , fara a intrerupe agitarea, se adauga la aceasta temperatura, 21 ml C_6H_5MgBr 2.7N in portiuni mici si apoi amestecul racitor initial este inlocuit cu un sistem apa-ghiata. Reactia incepe la -10°C si trebuie sa continue timp de 15-30 min la o temperatura ce nu depaseste 0°C. CO nereactionat este absorbit in doua vase ce contin solutie amoniacala de clorura de Cu(I) (aceasta solutie se prepara astfel: se agita 200 g CuCl, intr-un balon inchis, cu o solutie de NH_4Cl-250 g in 750 ml apa- si se adauga apoi pentru 3 volume din aceasta solutie un volum de NH_4OH cu densitate o.91 g/cm^3; pentru a pastra aceasta solutie se pune in balon o spirala de Cu metalic). Eventualele urme de oxid de carbon neabsorbite sint dirijate cu ajutorul unui tub de cauciuc , in afara laboratorului.

Dupa terminarea reactiei, amestecul din balon este trecut

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

printr-un vas ce contine o solutie rece de H_2SO_4 6N. Hexacarbonilul de crom apare sub forma unui precipitat si trebuie separat din solutie. Pentru aceasta, amestecul din vasul de reactie (10) este tratat cu eter si trecut intr-o instalatie de distilare. Din cauza descompunerii de reactiv Grignard, se dezvolta o mare cantitate de caldura. Amestecul de reactie se distila pina ce eterul este indepartat, iar pe refrigerent apar cristale de carbonil. Produsul final este spalat cu metanol rece si apoi cu eter rece.

ATENTIE! -CO este un gaz foarte toxic

-pentru obtinerea zapezii carbonice consultati **ANEXA III**

CONSERVAREA PRODUSULUI:

-compusul se descompune prin sedere si expunere la lumina, transformindu-se intr-o pulbere bruna, de aceea se pastreaza in vase bine inchise, in locuri ferite de lumina

PROPRIETI GENERALE ALE PRODUSULUI:

-$Cr(CO)_6$ se prezinta sub forma de cristale mari refractare, care pot fi sublimate in vid

-se descompune prin incalzire la aproximativ 100°C

-este solubil in eter si in alti solventi organici, dar este insolubil in apa si metanol

BIBLIOGRAFIE

1. *Inorganic Synthesis*, vol.II, 229; vol.III, 156, 178; vol.V, 153

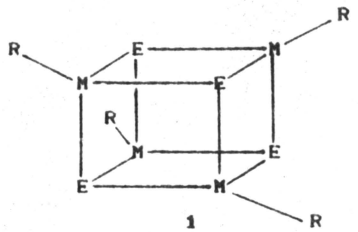
2. I. Haiduc: *Chimia compusilor metalorganici*, Ed. Stiintifica, 1974

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2. UN EXEMPLU CONCRET DE SINTEZA COMPLEXA IN CHIMIA METAL-ORGANICA

Sa analizam acum un exemplu concret de sinteza si caracterizare completa a unor compusi metal-organici.

Sa presupunem ca demersul experimental are drept scop sinteza unor heterocubani continind metale trivalente si anioni calcogenura (Se^{2-}, Te^{2-}):



1

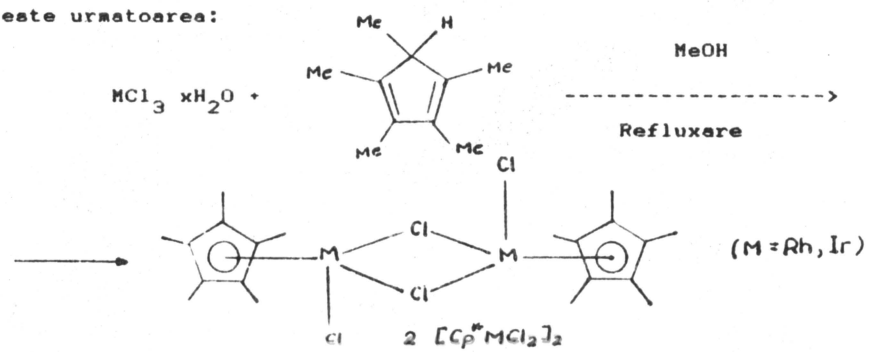
M=Al, Ga, Rh, Ir...

E=Se, Te

R=Me_5C_5 (Cp^*)= anionul pentametil pentadienil

Recent a fost pusa la punct o metoda generala de sinteza a compusilor de tipul 1 [M.Andruh, T.Pape, T.Heinze, H.W.Roesky].

Succesiunea de reactii prin care acesti compusi se pot obtine este urmatoarea:

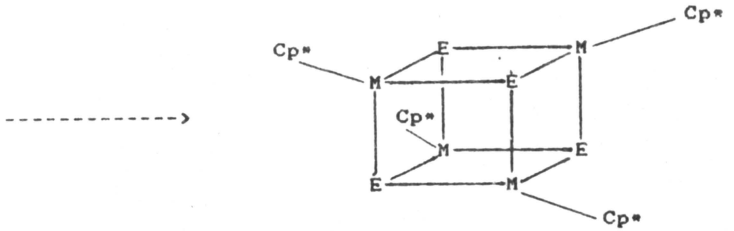


2 $[Cp^*MCl_2]_2$

[M=Rh: B.L.Booth,R.N.Hazeldino, M.Hiel,J.Chem.Soc.(A), 1969,1299
M=Ir: W.A.G.Graham, D.M.Heinekey et al., Inorg.Chem.,29,2023(1990)

$$2[Cp^*MCl_2]_2 + 4\ Me_3Si\text{-}E\text{-}SiMe_3 \xrightarrow[-8Me_3SiCl]{THF} 3$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



1

$[Cp^*ME]_4$

Drept sursa pentru anionii calcogenura se utilizeaza compusii 3 care se obtine cu randamente bune pe baza reactiilor:

$$E + LiBHEt_3 \xrightarrow[\text{THF}]{} Li_2E \qquad (E=Se,Te)$$

trietilborohidrura de litiu("superhidrura")

$$Li_2E + 2Me_3SiCl \longrightarrow \underset{3}{Me_3Si\text{-}E\text{-}SiMe_3} + 2LiCl$$

[M.R.Delty,M.D.Seidler,J.Org.Chem.,47,1354(1982)]

Prin urmare, sinteza heterocubanilor de tipul 1 presupune:

a) sinteza si caracterizarea intermediarilor $[Cp^*MCl_2]_2$;

b) sinteza compusilor sursa pentru anionii calcogenura, $(Me_3Si)_2E$;

c) sinteza si caracterizarea completa a heterocubanilor obtinuti.

Reactia de obtinere a heterocubanilor, descrisa mai sus, prezinta citeva avantaje: 1) este o reactie generala, valabila pentru numeroase metale trivalente; 2) decurge cu randament practic cantitativ, data fiind reactivitatea mare a reactantilor $(Me_3Si)_2E$; 3) heterocubanii astfel obtinuti au o puritate mare, intrucit produsul secundar de reactie, trimetilclorsilanul (Me_3SiCl) se elimina usor la pompa de vid.

O mentiune speciala trebuie facuta asupra compusului $(Me_3Si)_2Te$: acest compus este stabil doar citeva ore. De aceea, el trebuie utilizat imediat ce a fost sintetizat.Descompunerea lui poate fi incetinita prin pastrare la rece si in absenta luminii.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Sa concretizam acum cele expuse mai sus pentru cazul heterocubanilor $Cp^*_4Rh_4Se_4$ si $Cp^*_4Ir_4Se_4$.

1.Sinteza materiilor prime: $[Cp^*RhCl_2]_2$ si $[Cp^*IrCl_2]_2$

a) 0.40g $RhCl_3\ 3H_2O$ (1.52 mmoli) si 0.46g Cp^*H (3.38 mmoli) in 13ml metanol anhidru; se refluxeaza timp de 4 ore la 60°C.Se formeaza un precipitat rosu-brun care se filtreaza (randament 0.40g,0.65 mmoli, 86%).

b) Unei solutii de $IrCl_3\ 3H_2O$ (2.0g, 5.4 mmoli in 50 ml metanol degazat) se adauga un exces de pentametilciclopentadiena, Cp^*H (1.5ml,11 mmoli). Solutia obtinuta se refluxeaza timp de 36 ore. Se formeaza un precipitat galben-portocaliu, care se filtreaza si se spala pe filtru cu metanol rece. Randament:2.0g (91%). Caracterizarea produsului obtinut se realizeaza prin spectroscopie ^{1}H-RMN. Aceasta tehnica este suficienta pentru a aprecia puritatea compusului obtinut. Intr-adevar, cele 10 grupari metil din cele doua molecule Cp^* coordinate la atomii de Rh(III) sau Ir(III) sint echivalente, si in consecinta,spectrul RMN trebuie sa prezinte *un singur semnal* corespunzator celor 30 de atomi de hidrogen echivalenti. Acest semnal, pentru compusul $[Cp^*IrCl_2]_2$, este localizat la δ=1.60 ppm(spectrul se inregistreaza in solutie de $CDCl_3$)-Fig.2.1.

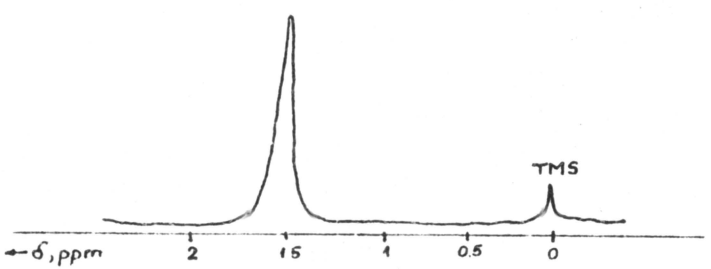
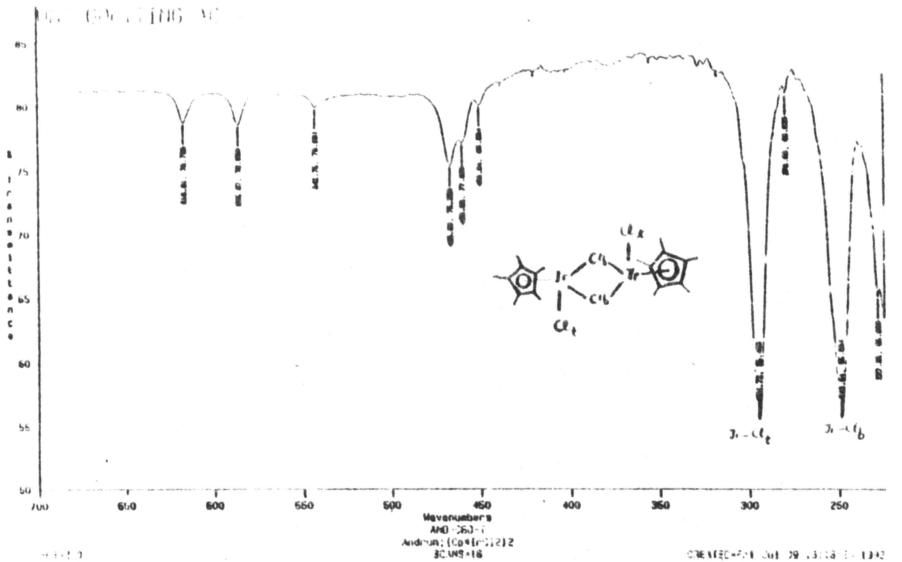


Fig.2.1.Spectrul ^{1}H-RMN al compusului $[Cp^*IrCl_2]_2$

Interesant este si spectrul IR al acestor compusi, in special in domeniul frecventelor joase (sub 400cm^{-1}):spectrul IR al

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



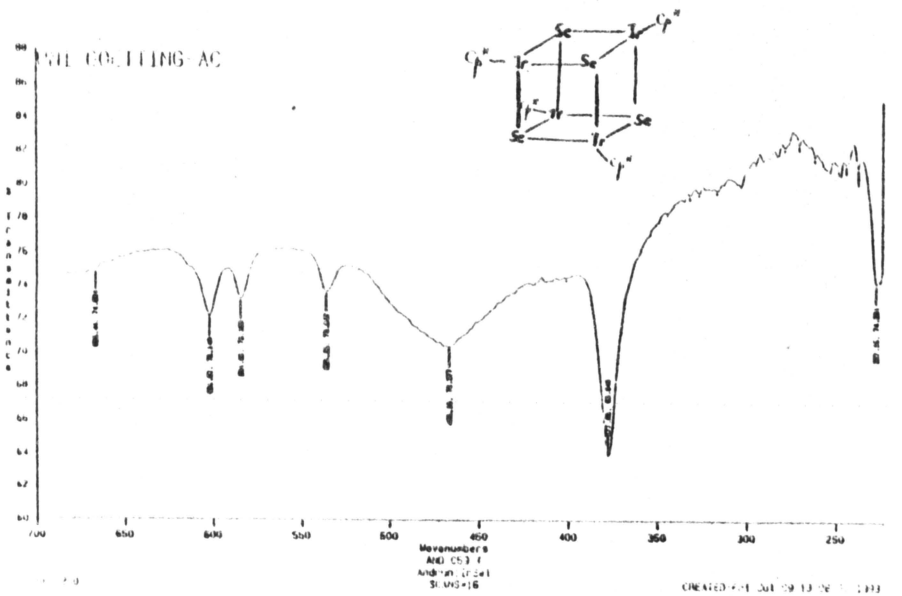


Fig.2.2.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

compusului $[Cp^*IrCl_2]_2$ prezinta in aceasta regiune doua benzi: una la 248 cm^{-1}, iar cealalta la 298 cm^{-1} (Fig.2.2). Aceste doua benzi sint atribuite modurilor de vibratie metal-clor, si anume: banda de la energie mai mare (298 cm^{-1}) este atribuita legaturii Ir-Cl(terminal), iar cea de la 248 cm^{-1} legaturii Ir-Cl(punte).

2.Sinteza heterocubanului $[Cp^*_4Ir_4Se_4]$

Sinteza se efectueaza in atmosfera inerta utilizind drept solvent toluen anhidrizat dupa tehnicile standard. Vasul de sinteza este un vas Schlenk (Fig.2.3).

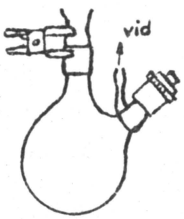


Fig.2.3.Balon Schlenck (50ml)

Se cintaresc 1.25g $[Cp^*IrCl_2]_2$ intr-un balon Schlenk, dupa care se adauga 20 ml toluen anhidru. Cu o seringa se introduc apoi 0.71g $(Me_3Si)_2Se$. Se agita timp de 4 ore, culoarea solutiei devenind rosu-brun, dupa care se elimina complet la vid solventul si produsul secundar de reactie. Reziduul solid rezultat, continind heterocubanul, este recristalizat din toluen. Monocristale, in vederea elucidarii structurii prin difractie cu raze X, se obtin prin evaporarea lenta a unei solutii a compusului in tetrahidrofuran.

CARACTERIZAREA COMPLETA A HETEROCUBANULUI $[Cp^*_4Ir_4Se_4]$

Caracterizarea compusului organo-metalic $[Cp^*_4Ir_4Se_4]$ presupune urmatoarele etape:

a)analiza elementara;

b)inregistrarea spectrului ^1H-RMN;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

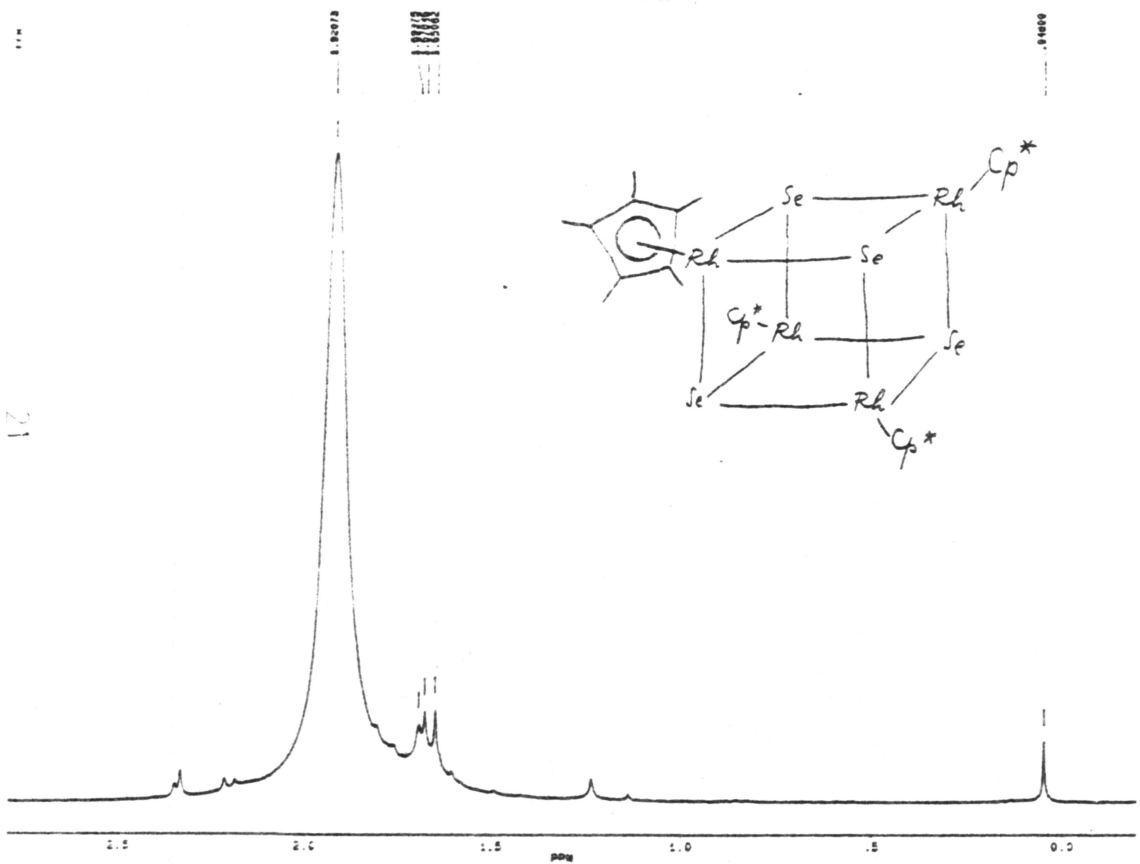


Fig. 2.4.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

SPEC: papst2 08-Jul-93 Elapse: 00:03:31.8 36
Samp: IrSe 1 Start : 14:43:16 45
Mode: EI +VE +HMR BSCAN (EXP) UP LR
Oper: Boe-Goe Inlet :
Base: 814.3 Inten : 2619202 Masses: 33 > 2300
Norm: 814.3 RIC : 47146866 #peaks: 1708
Peak: 1000.00 mmu

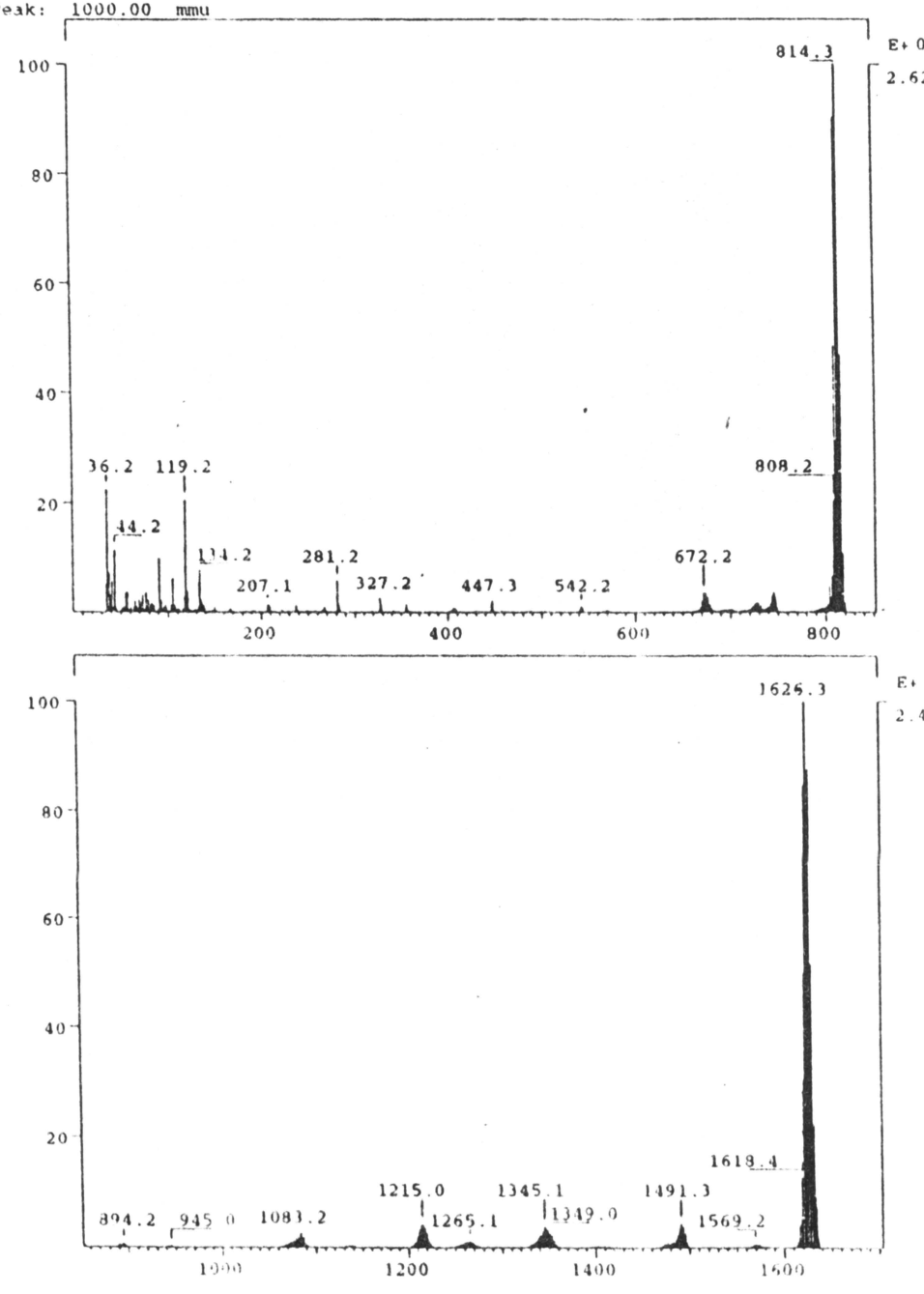


Fig.2.5.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

SPEC: papst2 08-Jul-93 Elapse: 00:03:31.8 36
Samp: IrSe 1 Start : 14:43:16 45
Mode: EI +VE +HMR BSCAN (EXP) UP LR
Oper: Boe-Goe Inlet :
Base: 814.3 Inten : 2619202 Masses: 33 > 2300
Norm: 1626.3 RIC : 47146866 #peaks: 1708
Peak: 1000.00 mmu

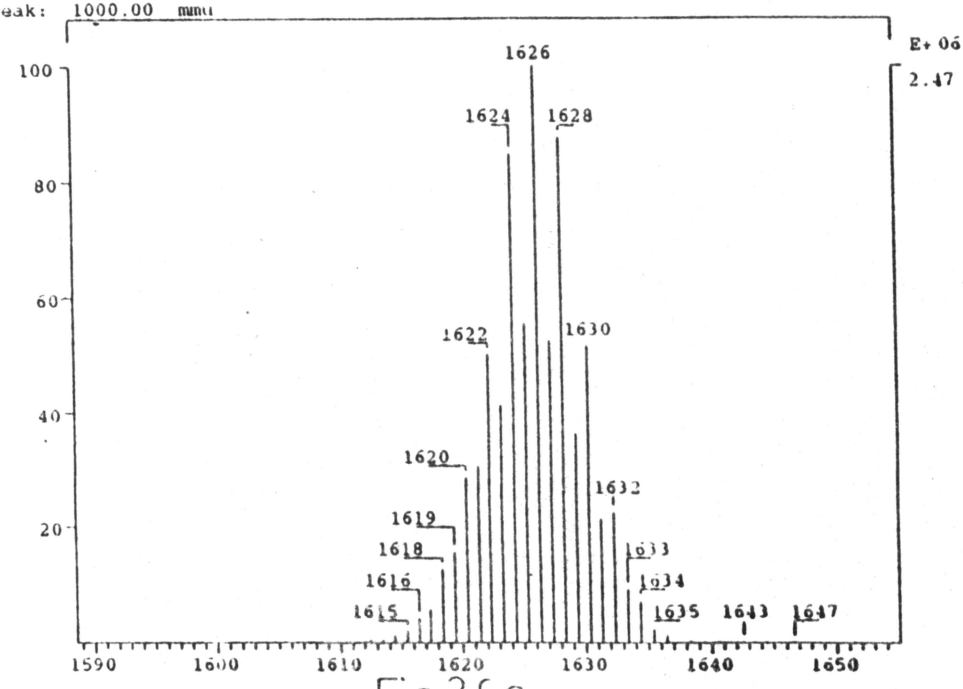


Fig.2.6 a.

SPEC: DERIVED SPECTRUM 9
Data: isotope pattern of c40.h60.1F4.se4

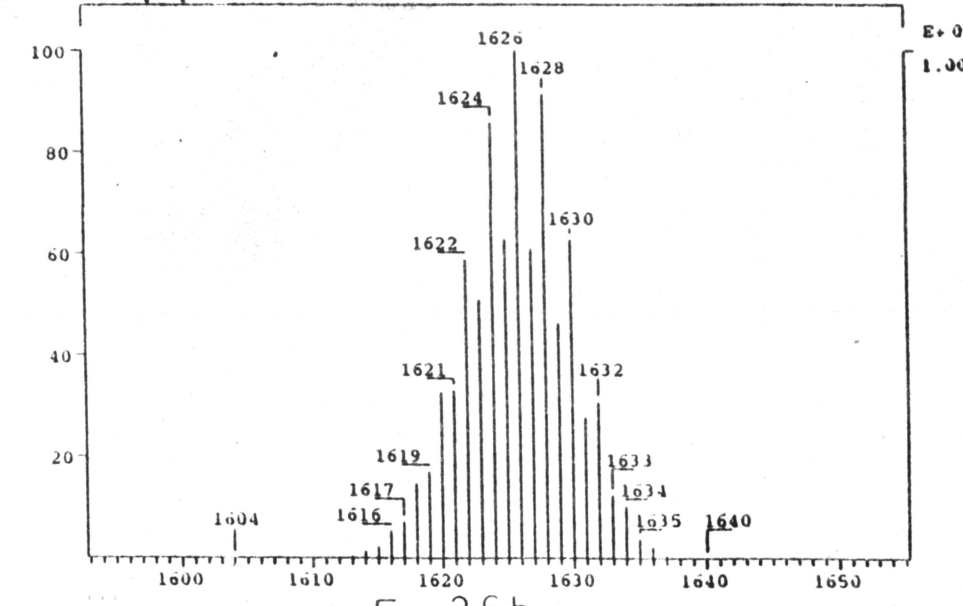


Fig.2.6 b.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

c)inregistrarea spectrului de masa;
d)inregistrarea spectrului IR;
e)rezolvarea structurii prin difractie de raze X.

a) analiza elementara presupune determinarea cel putin a continutului de C si H prin combustie, utilizind tehnica de analiza clasica.
b) spectrul ^{1}H-RMN trebuie sa prezinte un singur semnal corespunzator atomilor de hidrogen complet echivalenti din cele patru molecule Cp*, la rindul lor echivalente.

In Fig.2.4. este reprezentat spectrul ^{1}H-RMN pentru compusul $[Cp^*_4Rh_4Se_4]$: se observa, intr-adevar un singur semnal intens la δ=1.92 ppm, demonstrind echivalenta tuturor atomilor de hidrogen.
c) informatii deosebit de pretioase in chimia organometalica se obtin cu ajutorul spectrometriei de masa (vezi A.T.Balaban, M.Banciu, I.Pogany, "Aplicatii ale metodelor fizice si chimice in chimia organica",Ed.Stiintifica si Enciclopedica, Bucuresti,1983).

In Fig.2.5.este reprezentat spectrul de masa al compusului $[Cp^*_4Ir_4Se_4]$. Se observa prezenta la m/z=1626 a ionului molecular M^+.In figura 2.6.a. este detaliat picul corespunzator ionului molecular M^+.Complexitatea acestui pic este datorata in special izotopilor stabili naturali ai seleniului si iridiului.

Tinind seama de abundenta relativa a acestor izotopi(inclusiv pentru carbon: ^{12}C (98.9%) si ^{13}C (1.1%)) se poate simula spectrul de masa pentru raportul presupus intre atomii componenti. Asa, de exemplu, pentru cazul $[Cp^*_4Ir_4Se_4](C_{40}H_{60}Ir_4Se_4)$ compozitia teoretica a picului corespunzator moleculei ion M^+ este cea indicata in Fig.2.6.b.Compararea figurilor 2.6.a si 2.6.b.conduc la concluzia ca, intr-adevar, raportul dintre atomii componenti este cel dat de formula $C_{40}H_{60}Ir_4Se_4$ $[Cp^*_4Ir_4Se_4]$.
d) in ceea ce priveste spectrul IR al heterocubanilor sintetizati demn de notat este faptul ca benzile datorate legaturilor M-Cl(terminal) si M-Cl(punte) dispar ca urmare a substitutiei lor cu anioni seleniura.
e) In sfirsit, confirmarea definitiva a structurii de (hetero)cuban a compusilor sintetizati se obtine prin studiul cristalografic complet.In Fig.2.7. este reprezentata structura heterocubanului

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

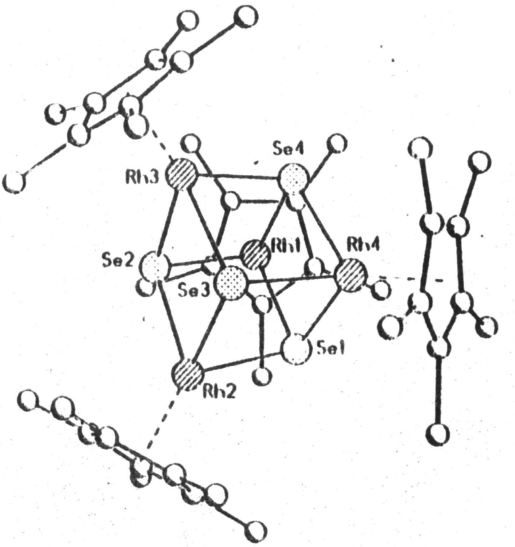
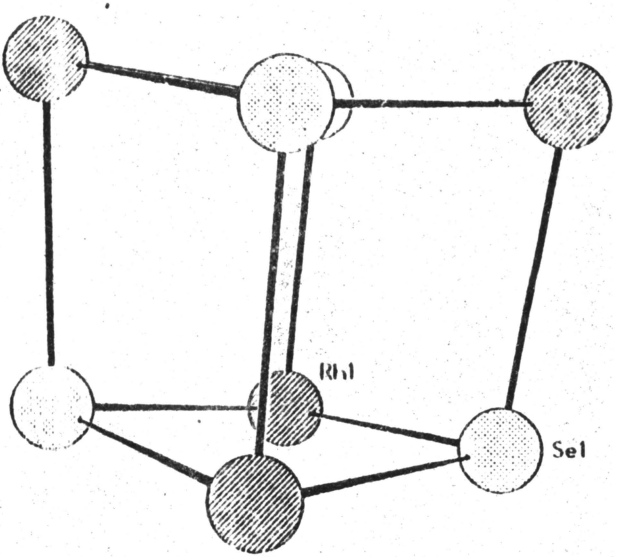


Fig.2.7.



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Fig.2.8.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$[Cp^*_4Rh_4Se_4]$, impreuna cu un detaliu al fragmentului Rh_4Se_4. In Fig.2.8. este reprezentata structura celuilalt heterocuban, $[Cp^*_4Ir_4Se_4]$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3. SINTEZA UNOR HETEROCICLI ANORGANICI

3.1. HETEROCICLI CU LEGATURI B-O

Dintre cele mai cunoscute combinatii polimere ce contin legatura B-O pot fi mentionate anhidrida acidului boric, B_2O_3, si boroxina si derivatii sai. Boroxina, $B_3O_3H_3$, denumita si boroxol de catre E.Wiberg (prin analogie cu borazolul), a fost obtinuta in stare gazoasa in 1963 prin reactia dintre vaporii de apa si bor, la temperatura de 1400°K. Din studiul spectrului IR al produsului gazos s-a observat ca spectrul este asemanator cu cel al borazinei si poate fi interpretat in baza unei structuri plane de simetrie D_{3h}. Boroxina in stare solida nu s-a putut izola decit la temperatura azotului lichid, in cantitati foarte mici. In ciuda acestui fapt, derivatii organici si anorganici ai boroxinei se cunosteau cu mult timp mai devreme si au putut fi studiati prin mai multe metode chimice si fizice (difractie de electroni, spectre IR, RMN, momente de dipol, densitati de electroni, etc.)

O atentie speciala s-a acordat, in timp, derivatilor organici ai boroxinei. Derivatii organici ai boroxinei sint compusi de forma $(BOR)_3$ si contin in molecula ciclul de sase elemente, cu legaturi alternative B-O.

Primul derivat boroxinic, trifenilboroxina - $(C_6H_5BO)_3$ - sau anhidrida trifenilborica, a fost obtinut de A.Michaelis si P.Becker prin incalzirea acidului fenilboric:

$$3PhB(OH)_2 \longrightarrow (PhBO)_3 + 3H_2O$$

Aceasta metoda a fost extinsa devenind o metoda generala de obtinere a derivatilor organici ai boroxinei, folosindu-se ca agenti deshidratanti acidul sulfuric, anhidrida fosforica sau chiar sulfatul de calciu.

Derivatul de boroxina sintetizat in laboratorul nostru este totusi trimetoxiboroxina, $(CH_3O)_3B_3O_3$, procesul de obtinere a acestui produs pornind de la materii prime accesibile.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Sinteza trimetoxiboroxinei are ca etapa intermediara etapa de obtinere a trimetoxiborului, $B(OCH_3)_3$.

Trimetoxiborul sau esterul metilic al acidului boric se poate prepara prin mai multe procedee si anume:

-Unul din procedee se bazeaza pe reactia directa dintre acidul boric si metanol, in prezenta de H_2SO_4 concentrat

$$H_3BO_3 + 3\ CH_3OH \xrightarrow{H_2SO_4} B(OCH_3)_3 + 3\ H_2O$$

Pentru separarea esterului etilic al acidului boric de excesul de metanol, se introduce in amestecul de reactie $CaCl_2$, producindu-se imediat separarea a doua straturi. Din stratul superior se separa esterul prin distilare, iar din cel inferior se recupereaza alcoolul.

-O alta metoda consta in reactia dintre CH_3OH si triclorura de bor

$$BCl_3 + 3\ CH_3OH \longrightarrow B(OCH_3)_3 + 3\ HCl$$

-Metoda cea mai uzuala este cea care foloseste o sare a acidului boric, boraxul si nu acidul ca atare. Reactia are loc in prezenta acidului sulfuric, conform ecuatiei:

$$Na_2B_4O_7\ 10H_2O + 12\ CH_3OH + H_2SO_4 \longrightarrow 4B(OCH_3)_3 + Na_2SO_4 + 14\ H_2O$$

SINTEZA TRIMETOXIBOROXINEI, $(CH_3O)_3B_3O_3$

Cu acest compus, trimetoxiboroxina, se ilustreaza practic o reactie de obtinere a unui derivat organic al boroxinei. In continuare se prezinta doua modalitati practice de obtinere a trimetoxiboroxinei.

Sinteza "lenta" cuprinde doua etape importante, si anume:

-a) prepararea trimetoxiborului $B(OCH_3)_3$, ca intermediar al acestei sinteze;

-b) sinteza trimetoxiboroxinei $(CH_3O)_3B_3O_3$.

a) Prepararea $B(OCH_3)_3$

Materiale:	Substante:
-balon cu fund rotund(500ml)	-$Na_2B_4O_7\ 10H_2O$ (44.6g)
-coloana de refluxare tip Vigreux	-CH_3OH (100ml)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

-refrigerent descendent -H_2SO_4conc.(44.5 ml)
-balon Würtz
-tub cu $CaCl_2$anh.
-termometru
-aursa de incalzire:
baie de apa

La coloana de tip Vigreux (75 cm,ϕ=30mm) se monteaza balonul cu fund rotund; la partea superioara se ataseaza termometrul si printr-un tub lateral se face legatura cu refrigerentul descendent la care este montat balonul Würtz pentru culegerea distilatului.Balonul Würtz este prevazut la bratul lateral cu un tub cu $CaCl_2$ anhidra.Se introducein balonul cu fund rotund cantitatea specificata de $Na_2B_4O_7$ $10H_2O$.Separat, se amesteca la rece CH_3OH cu H_2SO_4conc.si ameatecul rezultat este adaugat in balonul de reactie.

Incalzirea instalatiei se face cu ajutorul unei bai de apa la inceput si apoi pe baie de aer.Reactia dureaza aproximativ 6 h.

Distilarea incepe la 33^oC si temperatura se mentine tot timpul refluxarii si distilarii la 43^oC.

In balonul Würtz se obtine un lichid incolor, care este un amestec azeotrop ce contine $B(OCH_3)_3$ si CH_3OH si are punct de distilare temperatura de 55^oC.Azeotropul se poate sparge prin adaugarea unei cantitati de $CaCl_2$ anhidra,cind se separa imediat doua straturi, esterul extragindu-se din stratul superior prin distilare, in fractiunea cuprinsa intre 70-80^oC.

Ecuatia reactiei de obtinere a $B(OCH_3)_3$ se poate scrie astfel:

$Na_2B_4O_7$ $10H_2O$ + 12 CH_2OH + H_2SO_4 ----> $4B(OCH_3)_3$ + Na_2SO_4 + 14 H_2O

Esterul metilic al acidului boric odata obtinut se foloseste mai departe in a doua etapa.

b) Sinteza trimetoxiboroxinei $(CH_3O)_3B_3O_3$.

Materiale: Substante:
-balon cu doua gituri -$B(OCH_3)_3$ (207g)
-refrigerent ascendent -B_2O_3 (139.5g)
-tub cu $CaCl_2$anh.

Pentru obtinerea trimetoxiboroxinei s-a utilizat reactia

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

dintre $B(OCH_3)_3$ si anhidrida borica, a carei ecuatie se poate scrie:

$$B(OCH_3)_3 + B_2O_3 \text{------} > (CH_3O)_3B_3O_3.$$

Reactia are loc prin refluxare intr-o instalatie formata dintr-un balon cu doua gituri la care se atasează un termometru, un refrigerent ascendent,racit cu apa, prevazut la partea superioara cu un tub cu $CaCl_2$ anhidra.

In timpul refluxarii temperatura ajunge pina la 122°C si aceasta operatie dureaza 40 de ore, in cazul in care se folosesc 207,8g $B(OCH_3)_3$ si 139,3g B_2O_3. Dupa terminarea reactiei, amestecul rezultat se filtreaza si se obtine trimetoxiboroxina sub forma unui lichid de culoare slab galbuie, care se transforma in timp, la temperatura camerei intr-o masa viscoasa.

Daca se adauga intr-o reactie similara 4.2g metanol, aceasta are un rol catalitic marind randamentul reactiei si reducind timpul de lucru la 12 ore.Timpul de reactie poate fi micsorat la 5 ore, daca in loc de metanol se foloseste drept catalizator 2.1g etilen glicol.

O alta varianta a acestei metode care dureaza aproximativ 65 de minute, pleaca de la un raport molar : 1 mol B_2O_3 si 0.5 moli $B(OCH_3)_3$, amestec ce se refluxeaza pina la 160°C .Se adauga apoi inca 0.5 moli $B(OCH_3)_3$, cind are loc o scadere a temperaturii de reactie la 130-135°C. Se filtreaza amestecul de reactie imediat, in filtrat separindu-se trimetoxiboroxina.

Sinteza "rapida" consta din reactia directa intre anhidrida borica si metanol.

$$3B_2O_3 + 6CH_3OH \text{-----} > 2(CH_3O)_3B_3O_3 + 3H_2O$$

Se porneste de la 35 parti in greutate B_2O_3, la care se adauga treptat, sub agitare, 24 parti de CH_3OH; are loc incalzirea amestecului pina la 90-100°C si apoi se raceste la 30-50°C,cind se adauga un continuare 120 parti de tetraclorura de carbon.Amestecul se incalzeste mai departe timp de 30 minute la 70°C,cind se obtine un randament de 90% in trimetoxiboroxina.

ATENTIE! -pentru lucrul cu CH_3OH si H_2SO_4 consultati recomandarile tehnico-medicale prezentate in ANEXA III

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

PROPRIETATI GENERALE ALE PRODUSULUI:

-in spectrul IR apare o banda intensa intre 1330-1390 cm^{-1}, atribuita legaturii B-O si o banda in domeniul 700-800 cm^{-1}, atribuita ciclului boroxinic (inexistenta in spectrele compusilor neciclici ce contin legaturi B-O)

-pentru analiza derivatilor de boroxina se hidrolizeaza o anumita cantitate de produs si se titreaza apoi cu NaOH 0.1N, in prezenta de glicerina sau manita, folosind ca indicator fenolftaleina.

-stabilitate termica mare

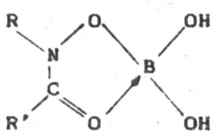
-stabilitate hidrolitica scazuta,ciclul B_3O_3 fiind atacat de apa si formind acidul boric

POSIBILITATI DE UTILIZARE A PRODUSULUI:

-Trimetoxiboroxina se poate utiliza in sinteza unor chelati de nichel,prin reactia cu chelati de tipul bis(glioximato)nichel(II).

De asemenea, da reactii sol-gel cu LiOMe in MeOH, caz in care se verifica mecanismul formarii poliboratului de litiu-gel.

-O serie de compusi de forma (I) au fost sintetizati prin reactia trimetoxiboroxinei cu acizii hidroxamici R'CONROH (R=H, aril; R'=aril) in mediu alcalin.



Compusii de acest tip se comporta ca neelectroliti in DMSO si $MeNO_2$ si reactioneaza cu acidul oxalic, malonic, cu etilenglicol, conducind la compusi de tip spirociclic.

-Trimetoxiboroxina se foloseste ca agent de obtinere a unor rasini de tip epoxidic, asigurind o buna consistenta a materialului respectiv.

-Derivatii boroxinei sint mentionati intr-o serie de patente, fiind recomandati a se folosi ca: agenti antioxidanti pentru cauciuc si materiale plastice, aditivi la compusi organosilicici, aditivi la lubrefianti, activatori in compusi fotosensibili, agenti de deshidratare,catalizatori in acilare,mediu de reactie pentru oxidarea hidrocarburilor, ca insecticide, fungicide si bactericide, ierbicide, stimulatori sau inhibitori pentru germinarea polenului,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

BIBLIOGRAFIE

1.W.P.Sholette si R.F.Porter:*J. Phys. Chem.* 67,177 (1963)

2.S.K.Wason si R.F.Porter:*Inorg. Chem.* 5(1),161 (1966)

3.G.H.Lee si R.F.Porter:*Inorg. Chem.* 5(8),1329 (1966)

4.M.Nadler si R.F.Porter:*Inorg. Chem.* 6(6),1192 (1966)

5.A.Kaldor,I.Pinea si R.F.Porter:*Inorg. Chem.* 8(7),1418 (1969)

6.Gelbaum,Leatre;Wade, Bruce-
Polym. Mater, 1990,62,614-19

7.Das,Mrinal K.; Chkrabortg,Susanta-
Indian J. Chem.,Sect.A,1990,29A(4),352-5

Ian, Yilar;Pearce,Eli H.-
J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.,1984,22(11,Pt.2),3319-34

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.2. HETEROCICLI CU LEGATURI B-N

Compusul reprezentativ al acestei clase este borazina sau "benzenul anorganic", $B_3N_3H_6$. Din punctul de vedere al proprietatilor sale fizice si chimice, borazina se aseamana foarte mult cu benzenul.

Borazina si derivatii sai fac parte din clasa compusilor cu legatura B-N si au caracteristic existenta ciclului alternant de 6 atomi B_3N_3.

Atomii de hidrogen pot fi substituiti prin radicali anorganici de tip halogen, formind derivati anorganici, cit si de radicali organici, aril sau alchil, formind clasa derivatilor organici. Dupa modul in care radicalii se leaga de bor sau azot, vom deosebi derivati ai borazinei B-substituite, sau N-substituite.

PREPARAREA BORAZINEI, $B_3N_3H_6$

G.Schaeffer, R.Schaeffer si H.I.Schlesinger propun pentru prepararea borazinei descompunerea termica a unui amestec format din boranatul de litiu si clorura de amoniu la 290-300°C,ce are loc conform reactiei:

$$3LiBH_4 + 3NH_4Cl \dashrightarrow B_3N_3H_6 + 9H_2 + 3LiCl$$

Materiale:

- Instalatia in care a-a efectuat aceasta reactie este cea din figura 3.2.1

Substante:

-$LiBH_4$ (0.133 moli)
-NH_4Cl (0.266 moli)

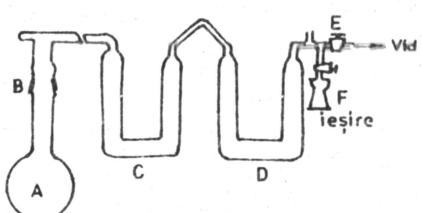


Fig.3.2.1.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

In balonul cu git lung (A) se introduc 0.133 moli $LiBH_4$, 0.266 moli NH_4Cl si 11g margele de sticla Pyrex. Se ataseaza balonul la linia sudata de sticla prin intermediul alifului (B). Aerul din aparat este evacuat la vid prin robinetul (E), dupa care robinetul se inchide. Balonul este introdus intr-un cuptor, iar tuburile (C) si (D) sint introduse in bai de azot lichid la -195°C. Se incalzeste balonul la 290°C si gitul balonului la 300°C. Inceputul reactiei este indicat de barbotarea de hidrogen prin barbotorul cu mercur legat in punctul (F). Cind barbotarea de hidrogen a incetat, dupa aproximativ 20 minute, se intrerupe incalzirea si in aparat se face un vid slab. Produsii condensabili sint retinuti in tuburile in forma literei "U". Produsii volatili sint scosi din instalatie prin vidul creat. Astfel, baia de azot lichid, -195°C, face ca borazina sa condenseze, iar diboranul sa fie scos la vid. Borazina astfel obtinuta este relativ pura. Randamentul de reactie este dependent de perioada de incalzire in tub inchis, descreacind odata cu mentinerea incalzirii tubului pe o perioada de timp mai indelungata.

PROPRIETATI GENERALE ALE PRODUSULUI:

-borazina este un lichid incolor, limpede, volatil, cu miros aromatic, cu punct de fierbere 55°C si punct de topire -58°C; constantele sale fizice se aseamana ca valoare foarte mult cu cele ale benzenului

-borazina este un compus foarte stabil,incalzit timp de 12 ore la 500°C nu se descompune decit partial formind $(BNH)_x$. Abia la 800-900°C descompunerea devine apreciabila. G.Schaeffer arata ca la temperatura camerei, dupa aproximativ 3 ani, se constata o degajare de hidrogen. V.I.Miheeva si V.A.Markina considera ca nu este vorba de o descompunere in timp ci de o reactie de hidroliza cu urmele de apa absorbite de apa

-spre deosebire de benzen, ciclul borazinic este instabil fata de apa, la temperatura camerei hidrolizind rapid cu formare de acid boric, hidrogen si amoniac. La 0°C formeaza un trihidrat.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

SINTEZA B-TRICLORBORAZOLULUI

B-Triclorborazina este unul dintre cei mai cunoscuti derivati anorganici ai borazinei, deoarece constituie punctul de plecare intr-o serie de sinteze in chimia borazinei si a derivatilor sai.

Pentru prepararea B-triclorborazolului s-a ales reactia dintre triclorura de bor si clorura de amoniu, metoda propusa de C.Brown si colaboratori.

$$3BCl_3 + 3NH_4Cl \xrightarrow{100^oC} Cl_3B_3N_3H_3$$

Se prepara B-triclorborazina prin refluxarea unui amestec de clorbenzen cu clorura de amoniu uscata, in prezenta vaporilor de triclorura de bor.

Materiale:

-balon cu 3 gituri si fund rotund
-agitator cu inchidere cu Hg (montat central)
-refrigerent ascendent
-sursa azot, BCl_3
-tub in forma de "U"
-tuburi de admisie, racorduri
-amestec racitor(CO_2 + acetona)
-tub de uscare cu P_4O_{10}

Substante:

-NH_4Cl uscata (0.48 moli)
-C_6H_5Cl uscata (300 ml)
-BCl_3 (0.48 moli)

La balonul de reactie se monteaza central agitatorul cu inchidere cu mercur. Un git lateral este prevazut cu un tub de admisie care ajunge pina in fundul balonului si care este legat cu un tub de BCl_3 inchis si la o bomba de azot. Celalalt git lateral este prevazut cu un refrigerent de reflux racit cu apa. La capatul superior al refrigerentului se monteaza un tub indoit in forma de "U", care este introdus intr-un amestec racitor de zapada carbonica si acetona. Iesirea tubului este legata la un tub de uscare cu P_4O_{10}.

In balonul de reactie se introduce NH_4Cl uscata si C_6H_5Cl. Tubul inchis care contine BCl_3 este atasat la tubul de admisie. Se trece azot uscat prin instalatie, pentru a indeparta umezeala, iar capul refrigerentului de reflux este racit. Se incalzeste

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

continutul balonului si se agita puternic.Se deschide tubul de BCl_3 si curentul de azot antreneaza incet triclorura in balonul de reactie (trebuie ca in capul de reflux sa se piarda cit mai putin BCl_3). Antrenarea BCl_3 se face aproximativ 10 ore. Dupa aceasta, se raceste la temperatura camerei si continutul se filtreaza pe o pilnie cu masa filtranta,in absenta umezelii. Din filtrat solventul se indeparteaza prin distilare si produsul solid brut se purifica prin sublimare la vid . Randamentul procesului total este 36% .

ATENTIE! - manipularea tuburilor cu BCl_3 trebuie sa se faca cu multa grija si cu pierderi minime de produs

PROPRIETATI GENERALE ALE PRODUSULUI:

- B-triclorborazina este o substanta solida cristalina, incolora, care se topeste la 83.9-84.5°C .
- este solubila in ciclohexan, benzen, sulfura de carbon, cloroform,eter,clorbenzen si insolubila in piridina si nitrobenzen
- hidrolizeaza exoterm .

SINTEZA B-TRICLOR N-TRIFENIL BORAZINEI, $Cl_3B_3N_3(C_6H_5)_3$.

Sinteza $Cl_3B_3N_3(C_6H_5)_3$ se face prin cuplarea anilinei cu BCl_3 in benzen, ca solvent:

$$3\ BCl_3 + 9\ NH_2C_6H_5 \longrightarrow Cl_3B_3N_3(C_6H_5)_3 + 6\ C_6H_5NH_2\ HCl$$

Materiale:	Substante:
-balon cu dop rodat (250 ml)	-benzen (uscat pe Na) (40 g)
-pilnie picuratoare	-BCl_3 (4.3 g)
-instalatie de distilare	-anilina(proaspat distilata)
-baie de gheata si NaCl	(2.8 g)

Se dizolva anilina proaspat distilata in 19 g. benzen uscat pe sodiu si se picura intr-un balon care contine BCl_3 in 21 g benzen uscat si racit la -15°C. Adaugarea solutiei de anilina se face timp de aproximativ 45 minute , agitind continuu si puternic, deoarece la adaugare se dezvolta o cantitate foarte mare de caldura. Se formeaza in balon un precipitat alb.Balonul este inchis cu un dop

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

si lasat 24 de ore la temperatura camerei, dupa care amestecul este incalzit la fierbere si se filtreaza fierbinte. Filtratul se distila pina la aproximativ 100 ml. Diatilatul se amesteca din nou cu precipitatul si se incalzeste la fierbere. Se filtreaza si se distila impreuna cu cei 100 ml. ramasi in balonul de distilare. Procesul este repetat inca o data si final se diatila pina la 50 de ml sau mai putin . La racire se extrage 1 g de cristale de $Cl_3B_3N_3(C_6H_5)_3$. Din precipitat se mai pot extrage inca 0.5 g de substanta. Compusul brut se cristalizeaza din benzen fierbinte.

ATENTIE! -pentru manipularea anilinei si benzenului cititi recomandarile tehnico-medicale cuprinse in ANEXA III

PROPRIETATI GENERALE ALE PRODUSULUI:

-$Cl_3B_3N_3(C_6H_5)_3$ este o substanta incolora, cu cristale aciculare, subtiri.

-este solubila in benzen, solubilitatea la temperatura camerei fiind de 0.02 g /1 g C_6H_6, iar la temperatura de fierbere a benzenului, de 20 de ori mai mare.

- se sinterizeaza la 255-260 ^oC si se topeste la 265-270 ^oC.

BIBLIOGRAFIE

1.G.Schaeffer,R.Schaeffer,H.Schlesainger:
J. Am. Chem. Soc. **73**, 1612 (1951)

2.C.Brown si A.Laubengayer: *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 3699 (1955)

3.R.Jones si C.Kinney: *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 1378 (1959)

4.I.Haiduc: *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, Wiley-Interacience,1970

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.3. COMPUSI HETEROATOMICI CU LEGATURI Si-O

Combinatiile macromoleculare continind siliciul reprezinta cea mai numeroasa clasa de combinatii din cadrul polimerilor anorganici heteroatomici. Pe de alta parte trebuie mentionata varietatea structurilor si raspindirea in scoarta pamintului, mai ales a $(SiO_2)_x$ si a silicatilor naturali.

Dintre polimerii heteroatomici ai siliciului semnalam oxidul, sulfura, seleniura, azotura, carbura, silicatii, aluminosilicatii, siloxanii, metal-siloxanii.

Metalsiloxanii sint combinatii in a caror compozitie apare un schelet heterocatenar constituit din atomi de Si si O dispusi alternativ, si un metal oarecare:B, Al, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Ti, etc.. Metodele de obtinere se pot incadra in doua mari grupe, desi nu se poate face o generalizare a acestora:

a)hidroliza alchil-halogeno-silanilor cu cloruri metalice

$$n\ R_2SiCl_2 + MCl_3 \longrightarrow \left[-O-\overset{R}{\underset{R}{Si}}-O-\overset{}{\underset{OSiR_3}{M}}-O- \right]_n + n\ NaCl$$

b) reactia de schimb intre silanolatul de sodiu si sarurile metalelor

$$3\ R(OH)_2SiONa + MCl_3 \longrightarrow (RSi(OH)_2O)_3M + 3NaCl$$

Dintre combinatiile metalsiloxanice, aluminosiloxanii si-au gasit deatul de repede o intreaga gama de posibilitati de utilizare, drept pentru care prezentam in continuare sinteza unui astfel de compus.

SINTEZA $((C_6H_5)_3SiO)_3Al$

Sinteza trifenilaluminosiloxanului se incadreaza in cea de a doua reactie generala de obtinere prezentata si anume decurge prin intermediul reactiei de schimb intre trifenilsilanolatul de sodiu si clorura de aluminiu.Sinteza propriu-zisa cuprinde urmatoarele

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

etape de lucru:

1)Sinteza derivatului organomagnezian, C_6H_5MgBr

2)Sinteza trifenilclorsilanului, $(C_6H_5)_3SiCl$

3)Sinteza trifenilsilanolului, $(C_6H_5)_3SiOH$

4)Sinteza trifenilsilanolatului de sodiu, $(C_6H_5)_3SiO^-Na^+$

5)Sinteza trifenilaluminosiloxanului, $[(C_6H_5)_3SiO]_3Al$

1)Sinteza derivatului organomagnezian

Bromura de fenilmagneziu se obtine conform reactiei:

$$Mg + C_6H_5Br \xrightarrow[I_2]{\text{eter etilic}} C_6H_5MgBr$$

Materiale:	Substante:
-Balon cu fund rotund cu 3 gituri, prevazute cu elif (250 ml)	-Mg (0.5 g)
	-$(C_2H_5)_2O$ uscat (11.7 ml)
	-C_6H_5Br (2.5 ml)
-pilnie de separare cu elif	-I_2 (citeva cristale)
-refrigerent ascendent cu elif	
-tub de uscare cu $CaCl_2$	
-termometru	
-agitator	

In balonul de reactie prevazut cu refrigerent se introduce intreaga cantitate de Mg, la care se aduga 5 ml eter etilic perfect anhidru. Prin pilnia picuratoare atasata la unul din giturile balonului se introduce in picatura, sub agitare, o solutie formata din 2.5 ml C_6H_5Br si 6.7 ml eter etilic. Pentru amorsarea reactiei, in balon se introduce o cantitate mica de iod si se continua agitarea. Inceperea reactiei este indicata de fierberea eterului si aparitia unei usoare turbulente.

In continuare, adaugarea solutiei eterice de C_6H_5Br se face in picatura, astfel incit reactia sa nu fie prea violenta.

Catre sfirsitul reactiei, dupa ce tot C_6H_5Br a fost adaugat si viteza de reactie scade, amestecul de reactie este usor incalzit

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

pentru a favoriza consumarea ultimelor urme de Mg. Cind intreaga cantitate de Mg a fost consumata, reactia se considera terminata. C_6H_5MgBr se separa din masa de reactie prin distilare, la o temperatura de 145°C.

O alta varianta de sinteza a C_6H_5MgBr foloseste pentru amorsarea reactiei 0.5 ml Br_2 sau citeva picaturi de CCl_4.

2)Sinteza trifenilclorsilanului, $(C_6H_5)_3SiCl$

Obtinerea $(C_6H_5)_3SiCl$ se bazeaza pe reactia dintre C_6H_5MgBr si $SiCl_4$.Reactia are loc in mediu de eter anhidru, si este puternic exoterma.

$$C_6H_5MgBr + SiCl_4 \longrightarrow (C_6H_5)_3SiCl + 3\ MgBrCl$$

Materiale:

-balon cu fund rotund cu 3 gituri (250 ml)
-pilnie de separare
-refrigerent ascendent
-tub de uscare cu $CaCl_2$
-termometru

Substante:

-$(C_2H_5)_2O$ uscat
-$SiCl_4$
-C_6H_5MgBr

Reactia are loc intr-o instalatie de refluxare fara alif. Balonul de reactie este prevazut cu o pilnie picuratoare prin care se introduce la inceput derivatul organomagnezian. Se introduce apoi, in pilnie, $SiCl_4$ in amestec cu eter anhidru. Cantitatea de $SiCl_4$ folosita este cea stoechiometric necesara. Datorita exotermicitatii reactiei, adaugarea $SiCl_4$ se face in cantitati foarte mici si in timp, iar balonul de reactie se raceste cu apa sau ghiata. Dupa aproximativ 2 ore de mentinere la rece, se refluxeaza incet amestecul de reactie, timp de 40 ore. Compusul format este solubil in eter si se separa de produsii solizi rezultati in timpul reactiei, prin filtrare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3)Sinteza trifenilsilanolului, $(C_6H_5)_3SiOH$

Hidroliza $(C_6H_5)_3SiCl$ determina formarea trifenilsilanolului conform reactiei:

$$(C_6H_5)_3SiCl + H_2O \text{ --------> } (C_6H_5)_3SiOH + HCl$$

Materiale:	Subatante:
-se utilizeaza instalatia descrisa mai sus	-$(C_6H_5)_3SiCl$
	-H_2O (50 ml)
	-$(C_2H_5)_2O$ (25 ml)

Solutia eterica de trifenilclorsilan separata de produsi solizi este introdusa intr-o instalatie de hidroliza de tipul celei folosite anterior.Pentru hidroliza se foloseste un amestec format din apa si eter etilic.Reactia are loc la rece,datorita faptului ca are loc cu degajare mare de energie.$(C_6H_5)_3SiOH$ se gaseste in stratul eteric, care se separa de stratul apos cu ajutorul unei pilnii de separare.

De mentionat ca reactia de hidroliza este influentata puternic de natura solventului, de pH-ul mediului de reactie si de concentratia solutiei.Este necesar sa se lucreze cu solutii diluate.Daca hidroliza se conduce in mediu acid, are loc formarea structurilor ciclice, pe cind un mediu bazic determina formarea structurilor liniare, sau tridimensionale. Formarea structurilor ciclice diminueaza proprietatile tehnice ale siloxanilor.

4)Sinteza trifenilsilanolatului de sodiu, $(C_6H_5)_3SiO^-Na^+$

$(C_6H_5)_3SiOH$ intra in reactie cu NaOH conform ecuatiei:

$$(C_6H_5)_3SiOH + NaOH \text{ -------> } (C_6H_5)_3SiO^-Na^+ + H_2O$$

Materiale:	Subatante:
-instalatia de refluxare	-$(C_6H_5)_3SiOH$ (solutie eterica)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(deacriaa la pct.2) -NaOH (aolutie etanolica)
-instalatie de distilare

De multe ori aceeata faza a lucrarii este combinata cu hidroliza.Solutia eterica de $(C_6H_5)_3SiOH$ se trateaza in aceeasi instalatie cu o solutie etanolica de NaOH in raport molar 1:1.

Dupa adaugarea aolutiei de NaOH are loc refluxarea ameatecului de reactie timp de 10 ore.Se atageaza apoi balonul la o instalatie de distilare si se distila eterul, iar aolutia alcoolica de produa se raceate la gheata. Se aepara astfel compuaul aub forma unui precipitat alb gelatinoa, care ae filtreaza pe o pilnie Buchner ai ae uauca.

5)Sinteza trifenilaluminosiloxanului, $[(C_6H_5)_3SiO]_3Al$

Sinteza $[(C_6H_5)_3SiO]_3Al$ se efectueaza pe baza reactiei dintre trifenilsilanolatului de sodiu si clorura de aluminiu, in mediu de alcool etilic, dupa reactia:

$$3(C_6H_5)_3SiO^-Na^+ + AlCl_3 \text{ ------> } [(C_6H_5)_3SiO]_3Al + 3NaCl$$

Ameatecul de reactie continind $(C_6H_5)_3SiO^-Na^+$ si $AlCl_3$ dizolvate in C_2H_5OH ae refluxeaza timp de 10 ore. Se filtreaza apoi continutul balonului pentru indepartarea NaCl rezultata din reactie,iar filtratul este aupua diatilarii pentru a elimina exce-aul de aolvent.Se continua diatilarea pina cind volumul aolutiei ae reduce la jumatate. Se repeta operatia de filtrare a aolutiei, pentru indepartarea urmelor de NaCl eventual ramaae.

In final, ae evapora aolutia intr-un exicator de vid, cind ae aepara compuaul aub forma unei pulberi de culoare alba, aau ca o aubstanta transparenta, caaanta, uaor aolubila in acetona.

ATENTIE! -$SiCl_4$ fumega in aer, vaporii fiind aufocanti (datorita unuia dintre produaii reactiei de hidroliza, HCl)

CONSERVAREA PRODUSULUI: - ae paatreaza aub forma aolida aau aolutie in recipiente perfect etanae

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

PROPRIETATI GENERALE ALE PRODUSULUI:

- $[(C_6H_5)_3SiO]_3Al$ este o pulbere de culoare alba,usor solubila in benzen, toluen, acetona, ciclohexanona, clorbenzen si tetraclorura de carbon si greu solubila in eter etilic si eter de petrol
- $[(C_6H_5)_3SiO]_3Al$ se descompune la o temperatura in jur de 300^oC, prin determinari spectrometrice de masa s-a constatat ca descompunerea care are loc la 300^oC se produce ca urmare a ruperii legaturii Si-C, confirmind astfel stabilitatea termica deosebita a legaturii Al-O-Si

-analiza acestor compusi se efectueaza prin calcinare in prezenta a citeva picaturi de HNO_3 conc., operatie prin care atit Al cit si Si trec in oxizi. Calcinarea se efectueaza intr-un creuzet de platina, se cintareste suma de oxizi si apoi se trateaza cu HF pentru a transforma SiO_2 in SiF_4, care se degaja fiind volatil. Se face o noua cintarire pentru a afla cantitatea de Al_2O_3. Prin diferenta din suma de oxizi se determina cantitatea de SiO_2 eliminata sub forma de SiF_4.Se calculeaza astfel raportul Si:Al.

POSIBILITATI DE UTILIZARE A PRODUSULUI:

-prin pulverizarea solutiilor ce contin acesti polimeri pe suprafete metalice, dupa evaporarea solventului, acestea se acopera cu filme foarte fine care le protejeaza de actiunea agentilor externi

-prin acoperirea electrozilor cu filme de metalpoliailoxani s-a constatat o remarcabila actiune catalitica a acestora in reactiile electrochimice ce au loc la electrozi

BIBLIOGRAFIE

1.M.F.Lappert si G.J.Leigh: *Developments in Inorganic Polymer Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1962

2.F.G.A.Stone si W.A.Graham: *Inorganyc Polymers*, Academic Press, New York, 1962

3.F.Schneider si A.Schmidbaur: *Angew. Chem.* 79(16), 697 (1967)

4.Saam,J.C.;Gordon,D.J.;Lindsey,S.:*Macromolecules*,3, 1970, 4

5.Noshay,A.J.:*J. Appl. Polim. Sci.* 1973, 17, 619

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

6. Merz, Andreas; Reitmeier, Stefan: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 15, 1054-6, 1990

7. Akovali, G.; Gundogan, G.: *J. Appl. Polym. Sci.*, 41(9-10), 2011-19, 1990

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.4. HETEROCICLI CU LEGATURI Si-S

Din aceasta grupa de compusi se cunosc *ciclosiltianii*, unde alterneaza atomii de siliciu cu atomi de sulf si *tiopolisilanii*, formati prin inserarea atomilor de sulf in cicluri polisilanice, ce contin legatura Si-Si.

Primul reprezentant al clasei ciclosiltianilor este $(Cl_2SiS)_2$, tetraclorciclodisiltian, obtinut pentru prima data prin actiunea H_2S asupra $SiCl_4$.

Derivatii organici ai ciclului siltianic se pot obtine usor prin tioliza unui compus diorganodiclorsilan intr-un solvent inert in prezenta de piridina si trietilenamina.

$$R_2SiCl_2 + H_2S \text{ -------> } (R_2SiS)_n + HCl$$

Calea de sinteza a unui derivat organic al ciclului siltianic este prezentata detaliat in continuare.

SINTEZA TETRAETILCICLODISILTIANULUI, $[(C_2H_5)_2Si]_2(\mu\text{-}S)_2$

Pentru sinteza acestui heterociclu cu legaturi Si-S s-a folosit o cale mai comoda de realizare a legaturilor Si-S si anume cea care consta in actiunea H_2S asupra unui alchilhalogenosilan, in prezenta piridinei.

Calea de sinteza cuprinde urmatoarele etape intermediare:

1) Prepararea iodurii de etil, C_2H_5I
2) Obtinerea dietildiclorsilanului, $(C_2H_5)_2SiCl_2$
3) Obtinerea compusului ciclic siltianic, $[(C_2H_5)_2Si]_2(\mu\text{-}S)_2$

1) Prepararea iodurii de etil

Metoda de obtinere a iodurii de etil a fost prezentata in cadrul capitolului "1.3 Dietilzinc, $(C_2H_5)_2Zn$"

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2) Obtinerea dietildiclorsilanului, $(C_2H_5)_2SiCl_2$

$(C_2H_5)_2SiCl_2$ se sintetizeaza conform reactiilor:

$$2C_2H_5I + 2Zn \text{ ------> } (C_2H_5)_2Zn + ZnI_2$$

$$(C_2H_5)_2Zn + SiCl_4 \text{ ------> } (C_2H_5)_2SiCl_2 + ZnCl_2$$

Materiale:
-balon cu 3 gituri fara slif
-refrigerent ascendent
-pilnie de separare
-termometru
-tub de uscare cu $CaCl_2$

Subatante:
- C_2H_5I (10.3 ml)
- $SiCl_4$ (7.4 ml)
-pulbere Zn (0.5%Cu) (16 g)
-$(C_2H_5)_2O$ (50 ml)

Pulberea de Zn ce contine 0.5% Cu este pregatita in vederea inceperii reactiei, printr-o uscare in curent de H_2.Pentru aceasta, pulberea de Zn (0.5% Cu) se spala cu eter etilic, apoi cu HCl. Pentru indepartarea HCl retinut de pulbere, aceasta se spala cu apa. Urmeaza incalzirea pulberii spalate intr-un curent de H_2 produs la un aparat KIPP. Curentul de H_2 este purificat si uscat prin trecerea succesiva prin 5 vase spalatoare ce contin acid sulfuric, KOH, $CaCl_2$, pirogalol, $KMnO_4$.Incalzirea pulberii se face in jurul temperaturii de 150-250°C, pentru eliminarea completa a vaporilor de apa.Pulberea uscata si activata se foloseste ca materie prima in reactia propriu-zisa.

Pulberea de Zn (0.5%Cu) se introduce in balonul de reactie si se adauga toata cantitatea de eter etilic. Peste acest amestec se adauga treptat, din pilnia picuratoare, amestecul de C_2H_5I si $SiCl_4$

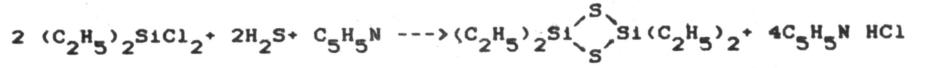
Masa de reactie se incalzeste la temperatura de fierbere timp de 8 ore, dupa care $(C_2H_5)_2SiCl_2$ se separa prin filtrare si extractie din filtrat sau distilare fractionata.

3) Obtinerea $[(C_2H_5)_2Si]_2(\mu\text{-}S)_2$

Prepararea compusului siltianic prezentat, presupune reactia chimica intre intermediarul $[(C_2H_5)_2SiCl_2$ si H_2S in prezenta de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

piridina,ecuatia acesteia fiind:



Materiale:	Subatante:
-balon cu 3 gituri	-$(C_2H_5)_2SiCl_2$
fara slif	-H_2S gazos
-refrigerent ascendent	-Py anh.
-pilnie de separare	
-aparat KIPP	
-vas de siguranta	
-vase de uscare in forma	
de "U" cu $CaCl_2$, P_2O_5	

H_2S este obtinut in aparatul KIPP ,trecut printr-un vas de siguranta si apoi printr-o baterie de uscare si introdus in balonul de reactie in care se afla $(C_2H_5)_2SiCl_2$. Prin pilnia picurătoare se face adamisia treptata a piridinei in mediul de reactie.

Pentru obtinerea produsului dorit este necesara distilarea masei de reactie lichide in vederea indepartarii piridinei. Distilarea se face la presiune redusa in prezenta unui gaz inert, (Ar,N_2), la 115°C.

ATENTIE! -$SiCl_4$ fumega in aer, vaporii fiind sufocanti (datorita reactiei de hidroliza : $SiCl_4 + 2H_2O \rightarrow 4HCl + SiO_2$)

CONSERVAREA PRODUSULUI:- produsul are o reziatenta redusa la hidroliza si o stabilitate termica limitata, drept pentru care se depoziteaza in vase speciale, perfect uscate

PROPRIETATI GENERALE ALE PRODUSULUI:

-dietilciclodisiltianul obtinut este un lichid incolor, solubil in solventi organici

-determinarea momentului de dipol sugereaza o structura plana pentru compusul obtinut

-benzile intense din spectrul IR, in jur de 440 cm^{-1} si 520 cm^{-1} indica modul de rotatie Si-S-Si

-studiile de difractie de electroni confirma structura ciclica a dimerului in faza de vapori, $(Et_2SiS)_2$,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Si-S (2.18 A); Si-S-Si (75-110°) si S-Si-S (105-115°)

-hidrolizeaza rapid cu formare de SiO_2 si H_2S

POSIBILITATI DE UTILIZARE A PRODUSULUI:

-prin mentinerea indelungata chiar la temperatura camerei are loc un proces de rearanjare moleculara, cu largire de ciclu, ce conduce reversibil la formarea trimerului

$$3(R_2SiS)_2 \underset{200^\circ C}{\overset{20^\circ C}{\Longleftrightarrow}} 2(R_2SiS)_3$$

-ciclosiltianii pot fi folositi in obtinerea de compusi ce contin legaturile B-S si respectiv P-S, in reactiile cu halogenurile organofosforice sau ale borului

BIBLIOGRAFIE

1.F.G.Stone si W.A.Graham: *Inorganic polymers*, Academic Press, New York, 1962

2.M.F.Lappert si G.J.Leigh: *Development in Inorganic Polymer Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1962

3.I.Haiduc: *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, Wiley-Interscience, 1970

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.5 COMPUSI HETEROATOMICI CU LEGATURI Si-N

Chimia silazanilor se ocupa cu studiul compusilor ce contin in molecula cel putin o legatura Si-N. Acesti polimeri in care alterneaza Si cu N pot forma doua tipuri de structuri:

-structuri ciclice (ciclosilazani) ;

-structuri liniare (silazani liniari sau N-silazani).

Primii compusisilazanici cu structura ciclica sigura au fost obtinuti de S.D.Brewer si C.P.Haber in 1948 prin reactia dintre dimetildiclorsilan si amoniac:

$$3\ (CH_3)_2SiCl_2 + 9\ NH_3 \longrightarrow [(CH_3)_2SiNH]_3 + 6\ NH_4Cl$$

Dintre silazanii liniari s-a preparat de catre Sauer si Hasek hexametildisilazanul prin reactia amoniacului cu trimetilclorsilan.

Sinteza hexafenildisilazanului, $(C_6H_5)_3Si-NH-Si(C_6H_5)_3$

Hexametilsilazanul , $(C_6H_5)_3Si-NH-Si(C_6H_5)_3$, se obtine din trifenilclorsilan si amoniac. Reactia de formare a hexafenildisilazanului este urmatoarea:

$$2(C_6H_5)_3SiCl + 3NH_3 \text{ -------} (C_6H_5)_3Si-NH-Si(C_6H_5)_3 + 2NH_4Cl$$

Etapele principale ale procesului sint:

1) Obtinerea derivatului organomagnezian;
2) Obtinerea trifenilclorsilanului;
3) Amonoliza trifenilclorsilanului.

Se porneste deci, de la trifenilclorsilan, care se obtine in laborator, dupa metoda descrisa la capitolul "Heterociclii cu legaturi Si-O". In acelasi capitol este prezentat si modul de obtinere a derivatului organomagnezian, bromura de fenilmagneziu.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3) Amonoliza trifenilclorsilanului

Materiale:
-balon cu fund rotund cu 2 gituri
-refrigerent ascendent
-butelie NH_3
-vas de spalare
-2 vase de uscare NH_3
-agitator mecanic

Substante:
-$(C_6H_5)_3SiCl$ (sol.eterica)
-NH_3 gazos

In balon se introduce trifenilclorsilanul, se face legatura cu bomba de amoniac prin tubul de barbotare, in asa fel incit acesta sa ramina deasupra solutiei, pentru a evita astuparea lui cu NH_4Cl. Balonul este atasat la un sistem de agitare mecanic. Dupa ce se porneste agitarea, se regleaza curentul de amoniac in asa fel incit sa aiba un debit normal, iar amonoliza se continua 5-6 ore. In timpul reactiei se dezvolta caldura si eterul refluxeaza.. Se opreste apoi trecerea curentului de amoniac, se raceste vasul de reactie la temperatura camerei si hexafenildisilanul astfel obtinut este separat prin filtrare. Randamentul reactiei este 50-60 % .

ATENTIE! -$SiCl_4$ fumega in aer, vaporii fiind sufocanti (datorita produsului reactiei de hidroliza, HCl)
-pentru lucrul cu NH_3 gazos consultati recomandarile tehnico-medicale prezentate in ANEXA III

CONSERVAREA PRODUSULUI:
-depozitarea se va face in recipiente perfect uscate, deoarece produsul este instabil in prezenta urmelor de apa

PROPRIETATI FIZICE ALE PRODUSULUI:
-$(C_6H_5)_3Si-NH-Si(C_6H_5)_3$ este o substanta lichida, cu viscozitate mare, sensibila la hidroliza

POSIBILITATI DE UTILIZARE A PRODUSULUI:
-datorita viscozitatii sale mari poate fi utilizat ca lubrefiant

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

BIBLIOGRAFIE:

1. *Inorganic Synthesis*, vol.5, 55-62

2. I. Haiduc: *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, Wiley-Interscience, 1970

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.6. COMPUSI HETEROATOMICI CU LEGATURI P-N

Fosforul si azotul pot forma compusi ciclici sau sub forma de lanturi, in care alterneaza cele doua tipuri de atomi. Studiul compusilor polimeri ce contin legatura P-N a inceput in 1834, cind Liebig si Woehler separa ca produs principal fosfanul, din reactia dintre NH_3(gazoa) si PCl_5, dar si un produs cristalin ce contine fosfor, azot si clor si care ulterior il formuleaza ca trimer $(Cl_2PN)_3$. Din 1895 H.N.Stokes reuseste prepararea altor polimeri ce au la baza monomerul $PNCl_2$ si acorda trimerului structura ciclica, cu duble legaturi conjugate, structura ce a fost confirmata prin metode de investigatie moderne.

Dintre compusii cu legatura N-P-X (X=F, Cl, Br, I), cel mai interesant si bine studiat din punctul de vedere al posibilitatilor de sinteza pe care le ofera si al aplicatiilor practice, este clorfosfazena trimera si tetramera.

Metodele de preparare ale clorfosfazenelor au cunoscut de-alungul timpului diferite variante:

(1834) Liebig

$$NH_3 + PCl_5 \longrightarrow 1/n(NPCl)_n + 3HCl$$

(1864) Galatone si Holmes

$$NH_2HgCl + PCl_5 \longrightarrow 1/n(NPCl)_n + HgCl_2 + 2HCl$$

(1895) Stokes

$$NH_4Cl + PCl_5 \longrightarrow 1/n(NPCl)_n + 4HCl$$

(1924) Schenk si Romer

$$NH_4Cl + PCl_5 \xrightarrow{s\text{-}TCE} 1/n(NPCl)_n + 4HCl$$

(1937) Wetroff si Moureau

$$P_4N_6 + Cl_2 \longrightarrow 1/n(NPCl)_n + N_2 \quad sau$$

$$3Mg_2PN_3 + 9Cl_2 \longrightarrow (NPCl)_3 + 6MgCl_2 + 3N_2$$

(1960) Goering si Heinke

$$S_4N_4 + SOCl_2 + PCl_3 \longrightarrow 1/n(NPCl)_n$$

(1965) Fluck

$$Cl_3P{=}NPCl_3^+X^- \longrightarrow 1/n(NPCl)_n$$

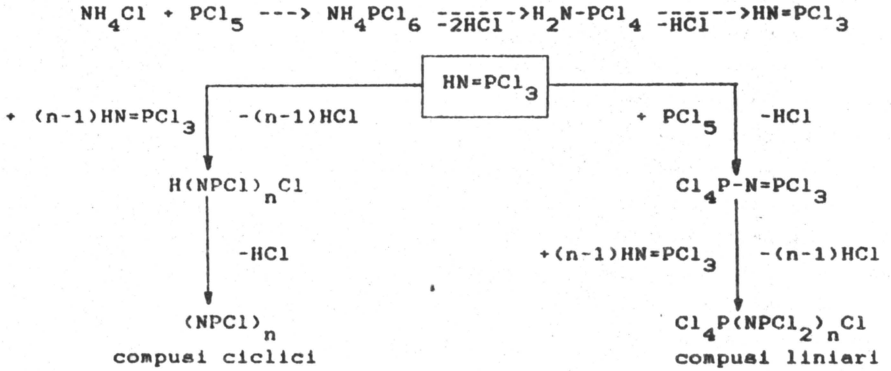
(1966) Raynard si Hohnstedt

$$3PCl_5 + 3R_2BNH_2 \longrightarrow (NPCl)_3 + 3R_2BCl$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

A urmat apoi un impuls dat studiului fosfazenelor , deoarece pe linga interesul datorat aplicatiilor practice , au atirnit curiozitatea o serie de aspecte teoretice, ca aromaticitatea, cazuri de izomerie de substitutie.

Pina astazi, metoda cea mai eficienta ramine tot cea din 1924 elaborata de Schenk si Romer. Mecanismul acestei reactii a fost elucidat de Paddock (1959) si completat de M.Becke-Goehring (1969). Reactia poate conduce atit la compusi ciclici, cit si liniari si poate fi reprezentata secvential astfel:



Vom prezenta in continuare sinteza unor compusi ciclici, trimerul si tetramerul clorfosfazenei (A), sinteza unui compus liniar, $[Cl_3P{=}N{-}PCl_3][PCl_3]$ (B),cit si sinteza unor derivati de la acest tip de compusi,respectiv ciclometalafosfazene (C).

(A) SINTEZA TRIMERULUI SI TETRAMERULUI CLORFOSFAZENEI

Obtinerea trimerului si tetramerului clorfosfazenei comporta patru etape si anume:

1) Anhidrizarea mediului prin distilarea apei din amestecul de tetracloretan si clorura de amoniu

2) Reactia propriu-zisa intre pentaclorura de fosfor si clorura de amoniu

3) Separarea prin distilare a amestecului de trimer si tetramer din solvent si de polimerii inalti nedistilabili

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

4) Separarea trimerului de tetramer

Materiale:	Subatante:
-balon cu 3 gituri	-s-tetracloretan (1.250 l)
cu alif (3 l)	-NH_4Cl (150 g)
-termometru	-PCl_5 (450 g)
-agitator mecanic	-$POCl_3$,P_2O_5,H_2SO_4,$Ca(OH)_2$
-manta electrica	(raport molar PCl_5 : catali-
-refrigerent descendent	zator = 1:0.05)
-refrigerent ascendent	
-tub de uscare cu $CaCl_2$	

Aparatura de reactie consta din balonul de reactie prevazut cu un termometru, cu agitator magnetic eficace si incalzit cu o manta electrica. La cel de al treilea git se adapteaza refrigerentul descendent, prevazut cu un termometru.

1)In balonul de reactie se introduc cantitatile necesare de tetracloretan si NH_4Cl. Se incalzeste la fierbere si se agita continuu. Apa continuta distila. Cind nivelul din recipientul in care este prinsa apa nu mai variaza timp de o ora, se considera anhidrizarea terminata.

2)Amestecul se raceste la aproximativ 60°C si refrigerentul descendent este inlocuit cu un refrigerent de reflux prevazut cu un tub cu $CaCl_2$ anh.. In balon se adauga cantitatea de PCl_5 si amestecul este incalzit la reflux (128-143°C) de la 3 la 12 ore. Randamentul in produs ciclic, cit si timpul de reactie sint influentate de prezenta catalizatorilor. Astfel, urme de apa, $POCl_3$, P_2O_5, H_2SO_4 si $Ca(OH)_2$ determina cresterea randamentului de la 61 la 90 %, iar timpul de reactie scade la jumatate.

3)Dupa reactie, balonul se raceste la 40-60°C si continutul este filtrat pe o pilnie Buchner uscata, pentru a separa NH_4Cl. Reziduul de pe pilnie se spala cu tetracloretan si apoi se indeparteaza. Solutia care contine amestec de trimer si tetramer este reintrodusa in balonul de reactie si se distila solventul la presiune redusa (trompa de apa). Distilarea se executa la o temperatura mai mica decit 80°C. Dupa distilare, reziduul este transferat rapid intr-un balon de 1 l prevazut cu 3 gituri, prin care intra un capilar, un manometru si un refrigerent descendent.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Se distila restul de solvent la presiune redusa (3 mm col.Hg) obtinuta cu o pompa de ulei, la aproximativ 40°C. Este indicat ca indepartarea solventului sa se faca cit mai repede pentru a nu polimeriza produsul.

4)Dupa indepartarea solventului, se ataseaza balonul la un refrigerent de aer, legat la o coloana de distilare Vigreaux incalzita cu o rezistenta electrica. Pentru trimer se incalzeste coloana la 100-125°C, iar pentru tetramer la 180-190°C. Se distila la presiune redusa (10 mm col. Hg). Presiunea se verifica cu un manometru. Fractia care distila la 125-128°C este trimer, iar cea care distila la 180-187°C este tetramer. Separarea celor doi polimeri se mai poate face prin extractie cu eter de petrol (punct de fierbere:40-60°C). Astfel, dupa indepartarea tetracloretanului, in balonul de reactie ramine o suspensie formata din amestec cristalizat de trimer si tetramer si un ulei format din fosfazene superior polimerizate. La 77.5 g amestec se adauga 165 ml eter de petrol si se face o extractie , obtinindu-se o solutie de eter de petrol ce contine polimeri ciclici si un reziduu uleios, insolubil in eter de petrol . Solutia amestecului de trimer si tetramer se trateaza in portiuni cu 23 ml H_2SO_4 98% , care dizolva si extrage preferential trimerul .Din solutia acida trimerul este precipitat prin diluare la o concentratie de ~60% H_2SO_4 si este reextras cu eter de petrol . Din aceasta solutie se recristalizeaza fractionat trimerul. Din solutia initiala se extrage prin cristalizare fractionata tetramerul.

Purificarea se face prin recristalizare. Trimerul se dizolva in 175 ml. eter etilic cald (pentru 100 g. produs brut) , se amesteca cu carbune activ si se filtreaza obisnuit .Dupa concentrarea la jumatate din volum si racirea pe baie de gheata , recristalizeaza trimerul.

Tetramerul se trateaza cu 100 ml benzen (pentru 50 g. produs brut) , la 65°C, amestecat cu carbune. Se filtreaza si se evapora benzenul, la racire obtinindu-se un produs cristalin .

CONSERVAREA PRODUSULUI: Trimerul si tetramerul clorfosfazenei, fiind substante stabile, nu ridica probleme de conservare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

PROPRIETATI GENERALE ALE PRODUSULUI:

-Trimerul se prezinta sub forma de cristale hexagonale sau rombice,cu punct de topire 113-114°C si punct de fierbere 127 ^{o}C la 13 mm col. Hg si 256 ^{o}C la 760 mm col. Hg ; densitatea 1.98 g/cm^{3} .

-Tetramerul se prezinta sub forma de cristale tetragonale, cu punct de topire 123.5^{o}C si punct de fierbere 188°C la 13 mm col.Hg si 328.5^{o}C la 760 mm ; densitatea 2.18 g/cm^{3} .

-Ambii compusi sint insolubili in apa, dar sint solubili in eter, dioxan, benzen, toluen, teracloretan; se dizolva cu reactie chimica in alcooli, fenoli si amine.

POSIBILITATI DE UTILIZARE ALE PRODUSULUI. - S-au utilizat la impregnarea textilelor nesifonabile si neinflamabile, ca izolatori electrici, ca uleiuri si lubrefianti neinflamabili cu mare rezistenta la oxidare si durata lunga de folosire

-Datorita unor proprietati antitumorale ale citorva derivati ai fosfazenelor se experimenteaza in prevenirea si tratarea cancerului.

(B) SINTEZA HEXACLOROFOSFATULUI DE TRICLORO-[(TRICLOROFOSFORANILIDEN AMINO) FOSFOR (V) $[Cl_3P{=}N{-}PCl_3][PCl_6]$

Compusul din titlu se formeaza usor prin reactia dintre clorura de fosfor (V) si clorura de amoniu (I)sau , indirect,cu clorura de hidroxil-amoniu, formindu-se intii P_2NCl_7, care tratata apoi cu o noua cantitate de clorura de fosfor formeaza compusul dorit, P_3NCl_{12}(II). Ambele variante conduc cu randamente bune la un produs de puritate inalta, dar metoda (I) este preferata din considerente de simplitate.

Sinteza are loc dupa reactia:

$$3\ PCl_5 + NH_4Cl \longrightarrow [Cl_3P{=}N{-}PCl_3][PCl_6] + 4\ HCl$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Intr-un balon cu trei gituri la care se ataseaza un condensator de reflux,un agitator mecanic si un tub de intrare/iesire gaze se introduc 20.8 g (0.1 mol) de PCl_5 si 1.78 g (0.033 moli) NH_4Cl .Acestea sint introduse intr-o solutie ce consta intr-un amestec de 20 ml tetracloretan si 15 ml nitrobenzen, ambele pure si uscate. Amestecul de reactie se incalzeste pe baie de apa la temperatura de 80°C si se aplica vacuum pina ce lichidul incepe sa fiarba. In timpul acestei operatii se trece prin amestecul de reactie un curent de aer uscat, cu scopul de a elimina acidul clorhidric ce se degaja. Dupa 5 ore, cea mai mare parte a pentaclorurii de fosfor este consumata. Balonul de reactie se aduce apoi la presiunea atmosferica si incalzit usor la 140°C , dupa care amestecul este filtrat cald pe o pilnie cu masa filtranta (incalzita) . Filtratul este lasat la rece , cind are loc separarea produsului P_3NCl_{12} , cristalele separindu-se de solutia muma prin filtrare. Se obtin 15 g produs, randament ~80-85 % .

Substanta poate fi purificata prin cristalizare din tetracloretan sau prin sublimare la 150 °C si 15 mm col. Hg .

ATENTIE ! In timpul operatiilor din aceasta reteta trebuie evitata prezenta apei sau umiditatii.

CONSERVAREA PRODUSULUI -Produsul este pastrat si manevrat in recipiente de polietena inchise sub azot uscat.

PROPRIETATI GENERALE ALE PRODUSULUI:

- Compusul ,P_3NCl_{12} , este un solid cu punctul de fierbere 310-315°C, ce sublimeaza la 150 °C la 15 mm Hg
- Spectrul ^{31}P-RMN al unei solutii P_3NCl_{12} in tetracloretan prezinta doua picuri la -21.4 si 305.0 ppm (in raport cu H_3PO_4 85%), cu raportul intensitatilor 2:1 .

(C) SINTEZA UNOR CICLOMETALFOSFAZENE

Heterociclul cu sase atomi,ciclotrifosfazena, a fost unul dintre cei bine investigati compusi continind legaturi P-N. Daca pina acum, cercetarile s-au axat in special pe posibilitatea diferitelor grupari legate de atomul de fosfor, de a participa la reactii de dublu schimb, in care sint implicati mai ales compusi de tipul aminelor, alcooxizilor,reactivilor Grignard sau organolitici,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

cercetarile recente se orienteaza spre inlocuirea dintr-un ciclu fosfazenic a unuia, a doi sau chiar trei atomi de fosfor cu atomi de metale tranzitionale.

Aceste cercetari au fost initiate in jurul anului 1986 de catre profesorul Herbert W.Roesky si continuate im mod stralucit, cu multa imaginatie si eleganta impreuna cu echipa de colaboratori pe care o indruma. Pentru inlocuirea unui atom de fosfor din ciclul fosfazenic cu un metal tranzitional s-au gasit cai diferite de substitutie si anume:

a)reactia dintre halogenura unui metal tranzitional si o sare a unui polimer fosfazenic aciclic (Schema 3.6.1)

b)reactia de cicloaditie a ciclului trifosfazenic la un compus al unui metal tranzitional,

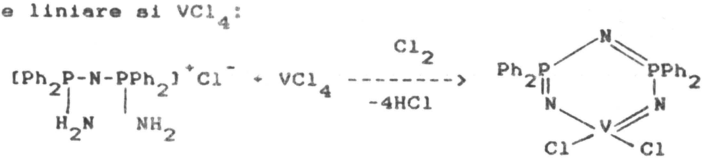
c)reactia unui compus imido- cu un iminofosforan

Asa cum se poate observa din Schema 3.6.1., s-a reusit prepararea ciclometalfosfazenelor de vanadiu, niobiu, molibden, tungsten si reniu. Ca regula generala, atomii metalici implicati in asemenea heterocicli se gasesc in starea maxima de oxidare, caracteristica grupei din care fac parte, iar stereochimiile lor nu se abat de la previziunile facute in spiritul teoriei clasice a coordinatiei. Ciclometalfosfazenele de acest tip lanseaza totusi o provocare si totodata o problema chimistilor anorganicieni:" *este un compus de acest tip o combinatie complexa a metalului tranzitional implicat,sau un heterociclu anorganic in care metalul, datorita starii de oxidare pe care o are, manifesta un caracter nemetalic*?"

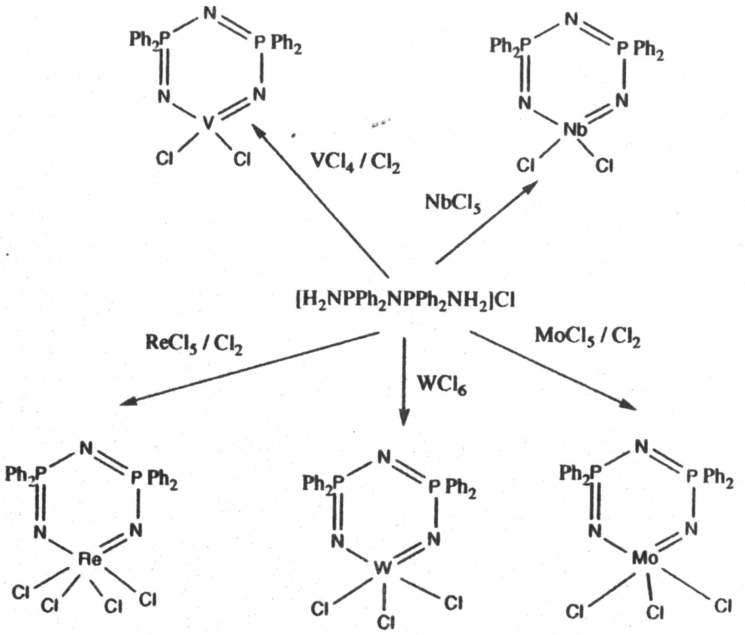
Vom prezenta in continuare posibilitatea de sinteza a unei ciclometalfosfazene,si anume [$NPPh_2NPPh_2NVCl_2$].

SINTEZA SI CARACTERIZAREA [$NPPh_2NPPh_2NVCl_2$]

[$NPPh_2NPPh_2NVCl_2$] se obtine in reactia dintre o sare a unei fosfazene liniare si VCl_4:



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



Schema 3.6.1.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Materiale:

-cilindru din metal Monel (aliaj Ni-Cu, reziatent la medii acide)
-sursa de Cl_2
-sursa N_2
-instalatie de refluxare
-pompa de vid

Substante:

-sarea fosfazenei liniare (5.65 g; 12.5 mmoli)
-VCl_4 (2.70 g; 14 mmoli)
-CCl_4 (200 ml)
-acetonitril uscat

Intregul experiment se desfasoara intr-o atmosfera de azot uscat si incepe prin distilarea si uscarea tuturor solventilor folositi. Modul de lucru consta in adaugarea fosfazenei liniare anhidre, $[H_2N\text{-}Ph_2P\text{-}N\text{-}PPh_2\text{-}NH_2]^+Cl^-$, la o solutie de VCl_4 in CCl_4. Amestecul rezultat se incalzeste sub refluxare, prin barbotarea continua de clor, timp de 24 ore. Solventul este apoi indepartat in vid si solidul rezultat, de culoare rosie, este recristalizat de trei ori din acetonitril uscat, pentru a obtine un produs rosu, pur.

Se obtin 3.60 g produs, cu un randament de 54%.

($[H_2N\text{-}Ph_2P\text{-}N\text{-}PPh_2\text{-}NH_2]^+Cl^-$ se prepara asa cum este descrisa in literatura:Herring,D.L.;Douglas,C.M.:*Inorg.Chem.* 1964,3,428)

CONSERVAREA PRODUSULUI: - desi produsul, ciclovanadiufosfazena, este stabil in aer in forma cristalina se recomanda pastrarea sub atmosfera de azot uscat.

PROPRIETATI GENERALE ALE PRODUSULUI:

-$[NPPh_2NPPh_2NVCl_2]$ este un produs cristalin, de culoare rosie, cu punctul de topire 175°C;
-MS (EI,m/z):533 (M^+,100%); $^{31}P(^1H)$RMN(CH_3CN):δ 43.7(s); ^{51}V-RMN(CH_3CN):δ 46.8(s).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

BILIOGRAFIE:

1. I.Haiduc:*The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, Wiley-Interscience,1970
2. *Inorganic Synthesis*,vol.VI,94
3. *Inorganic Synthesis*,vol.XI,201
4. Katti,Kattesh V.;Roesky,Herbert W.;Rietzel,Mathiaa: *Inorg.Chem*,1987,26,4032-4035
5. Roesky,Herbert W.;Lucke,Michaela:*J.Chem.Soc.,Chem.Commun.*,1989, 748
6. Roesky,Herbert W.: *Synlett*,1990,no.11(nov.),651-659

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.7. HETEROCICLI CU LEGATURI S-N

Chimia heterociclilor cu legaturi S-N cuprinde un mare numar de compusi, dintre care cel mai bine studiati sint tetraazotura de sulf, halogenurile de tiazil si heptasulfimida.

TETRAAZOTURA DE SULF, S_4N_4

Tetraazotura de sulf, S_4N_4, denumita si ciclotetratiazena este primul compus ce contine numai sulf si azot in molecula, obtinut de Gregory inca din 1835, prin reactia dintre clorura de sulf, Cl_2S si amoniac.

$$6Cl_2S + 16NH_3 \longrightarrow S_4N_4 + 12NH_4Cl + 2S$$

O alta metoda de preparare a S_4N_4, lansata de O.Ruff si E.Geisel foloseste reactia dintre sulf si amoniac lichid, la temperatura camerei:

$$10S + 4NH_3 \longrightarrow 6H_2S + S_4N_4$$

S_4N_4 se mai poate forma in reactia :

$$6S_2Cl_2 + 4NH_4Cl \longrightarrow S_4N_4 + 8S + 16HCl$$

Metodele ce se bazeaza pe reactiile directe dintre sulf elementar si azot (descarcari electrice in azot) au numai importanta teoretica.

Structura S_4N_4, foarte interesanta de altfel, este reprezentata printr-un ciclu in care alterneaza atomii de sulf cu atomii de azot (fig.3.7.1.).

Fig. 3.7.1.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Se vor prezenta in continuare doua variante ale aceleiasi metode de sinteza a S_4N_4 si anume metoda ce foloseste ca materii prime monoclorura de sulf si amoniac gazos, ca solvent CCl_4 uscata pe P_4O_{10} si saturata in prealabil cu clor uscat.

METODA 1

Materiale:
- balon (1.5l)
- surse NH_3, Cl_2
- trompa de vid
- extractor Soxhlet
- placa portelan poros

Substante:
- CCl_4 uscata (1l)
- S_2Cl_2 (50ml)
- NH_3 gazos
- Cl_2 gazos
- $(C_2H_5)_2O$ uscat (250ml)
- C_6H_6

In balon se introduce CCl_4 uscata si S_2Cl_2 pura. Prin amestec se barboteaza clor pina la saturare. Dupa saturarea amestecului cu clor, se intrerupe legatura la sursa de clor, se leaga tubul de barbotare la sursa de amoniac si se introduce un curent puternic de amoniac (aproximativ 50l/ora). Solutia din balon nu trebuie sa depaseasca 30-50°C. Deoarece reactia este puternic exoterma, se va raci balonul intr-o baie de ghiata. in tot acest timp este necesara o agitare puternica a amestecului.

In timpul reactiei se formeaza o masa viscoasa rosie-bruna, care isi schimba culoarea dupa 3-4 ore in verde-gri si dupa 6 ore in rosu-portocaliu. In acest moment se intrerupe curentul de amoniac, deoarece un exces de amoniac duce la formarea unui amoniacat al azoturii de sulf. In timpul reactiei se va desfunda din cind in cind tubul de admisie a NH_3.

Amestecul astfel obtinut se filtreaza la trompa si se spala cu 1l apa, circa 15 minute, pentru indepartarea NH_4Cl formate. Precipitatul de culoare galbena se usuca pe o placa de portelan poros.

Deoarece din reactie rezulta heptasulfimida S_7NH, reziduul uscat se agita intr-un vas cu git larg si dop rodat, timp de o ora cu 250ml eter uscat care solubilizeaza si extrage heptasulfimida. Solutia eterica se evapora si se obtine S_7NH

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

cristalizata.

Din reziduu se extrage tetraazotura de sulf cu benzen, intr-un extractor Soxhlet. Dupa ce toata S_4N_4 a fost extrasa , se evapora benzenul la volum mic, se cristalizeaza S_4N_4 la 0^oC, se filtreaza si se usuca la vid. Pentru purificare se poate sublima in vid inaintat, pe baie, la circa 100^oC

METODA II

Materiale:	Substante:
-balon cu 3 gituri(2l)	-S_2Cl_2 (50ml)
-sursa NH_3, Cl_2	-CCl_4 uscata (1400ml)
-agitator magnetic	-P_4O_{10}

S_2Cl_2 si CCl_4 uscata pe P_4O_{10} se introduc intr-un balon cu 3 gituri. Se anexeaza un agitator mecanic si un tub de introducere a NH_3. Se trece un curent de clor sub agitare rapida, pina ce se observa un exces de clor deasupra solutiei. Culoarea solutiei se schimba din galben in rosu-portocaliu. Se intrerupe trecerea clorului si se face legatura cu cu sursa de amoniac.

Balonul de reactie se introduce intr-o baie de apa, pina la nivelul solutiei din balon. Se trece NH_3 rapid prin solutie, sub agitare continua. Procesul fiind exoterm, se poate asigura mentinerea temperaturii intre 30-50^oC prin mentinerea temperaturii baii de apa in jur de 20^oC.

Uneori, se poate adauga CCl_4, daca se pierde prin barbotarea NH_3. Un fapt nedorit, este acela al formarii, in timpul procesului, a unor cantitati apreciabile de NH_4Cl, ce acopera toata instalatia.

Dupa aproximativ 2 ore, cind amestecul de reactie s-a colorat in galben-roscat, se iau 2 ml din amestec cu o pipeta uscata, si se introduc intr-un pahar cu 10 ml apa distilata. Daca pH-ul extractului apos este peste 8, se opreste curentul de amoniac. In caz contrar, se continua trecerea curentului de NH_3, pina la atingerea unei valori pH>8.

Amestecul de reactie este apoi filtrat pe o pilnie Buchner, partea solida este spalata prin agitare cu 1l apa, timp de 5-10 minute. Solidul rezultat este filtrat si lasat sa se usuce la

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

aer, 1-2 zile. Materialul uscat este introdus introdus intr-un cartus si extras in Soxhlet, cu 400 ml dioxan, pina ce eluantul trece galben deschis.

Daca extractia este oprita prea curind, S_4N_4 va ramine in cartus; daca extractia este prelungita, produsul se impurifica cu sulf.

Dupa racire, apar la temperatura camerei cristale de S_4N_4, care se filtreaza si se usuca la in aer. Filtratul este evaporat la uscare la o temperatura mai mica de 60°C. Evaporarea la temperatura camerei, este de lunga durata , dar mai eficienta. Reziduul este recristalizat din benzen, la cald, pentru a indeparta sulful.

ATENTIE !- dioxanul este inflamabil si toxic

-sensibilitatea S_4N_4 la stocare si incalzire, creste cu puritatea;chiar cantitati mici de material continute intr-un capilar pentru determinarea punctului de topire, poate exploda violent.

CONSEVAREA PRODUSULUI: S_4N_4 fiind exploziva, se recomanda sa nu se acumuleze cantitati mari de substanta.

PROPRIETATI GENERALE ALE PRODUSULUI:

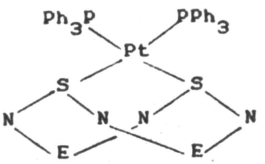
S_4N_4 pura este un produs cristalin de culoare galben-orange, cu punctul de topire 178°C. Cristalele sint monoclinice. Este insolubila in apa, solubila in solventi organici ca benzenul, sulfura de carbon, tetraclorura de carbon si dioxan. Se dizolva fara descompunere in SO_2 lichid, in timp ce in NH_3 lichid, reactioneaza cu acesta, prin fenomenul de amonoliza.Este un compus diamagnetic

POSIBILITATI DE UTILIZARE ALE PRODUSULUI:

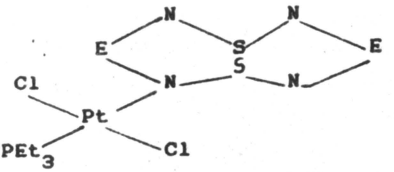
-sursa de obtinere a unor compusi liniari ce contin legaturi S-N, prin fragmentarea termica a ciclului tetratiazenei, sau sub actiunea unor agenti;

-S_4N_4 reactioneaza cu metalele: Ni, Pt, Pd, Co, Fe stabilizind sub forma de compusi coordinativi diferite fragmente derivate de la ciclul tetratiazenic.Astfel in reactia S_4N_4 cu Pt se formeaza in prezenta unor grupari de tip fosfina combinatii complexe plan patrate de tipul (I) sau (II):

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



(I)

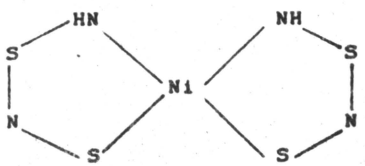


(II)

unde E: PPh_2, $CNMe_2$.

In reactia S_4N_4 cu $[PPh_4][Pd_2Br_6]$ ce are loc in CH_2Cl_2 si atmosfera inerta se formeaza un amestec de compusi de tipul $[PPh_4][Pd_2(\mu\text{-}S_2N_2)X_6]$, $[PPh_4][Pd_2(\mu\text{-}S_3N_2)X_4]$ si $[PPh_4][Pd(S_2N_2H)X_2]$. Ilustram structura compusului $[PPh_4][Pd_2(\mu\text{-}S_2N_2)X_6]$:

Reactia S_4N_4 cu Ni^{2+} in dimetilsulfoxid permite izolarea , alaturi de combinatia complexa plan patrata (cu gruparile NH in cis)reprezentata mai jos:



si a unui complex cationic de tipul $[Ni(S_2N_2H)(S_2N_2H_2]^+$ format in urma unei reactii de protonare.

HEPTASULFIMIDA S_7NH se obtine ca produs secundar la prepararea S_4N_4 prin metoda de mai sus. In general, metodele de peparare cu un randament bun, preconizate pentru obtinerea acestui produs ar fi urmatoarele:

-tratarea clorurilor de sulf cu un continut bogat in sulf, cu un curent puternic de amoniac;

-se dizolva sulful elementar in amoniac lichid,sub presiune, la temperatura camerei;se formeaza o solutie de culoare albastra, care in citeva zile vireaza in violet; prin tratarea cu solutii calde de acid sulfuric si extractie din reziduu cu alcool, se separa S_7NH.

CONSERVAREA PRODUSULUI: nu ridica probleme, data fiind relativa stabilitate a produsului;trebuie depozitata totusi intr-un mediu uscat si rece.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

PROPRIETATI GENERALE ALE PRODUSULUI:

Heptasulfimida este o substanta solida, incolora, care se topeste la 113.5°C.Cristalizeaza in sistemul rombic bipiramidal, pseudotetragonal. Nu este solubila in apa si nici nu reactioneaza cu aceasta, in schimb este usor solubila in benzen, xilen, cloroform, hexan, acetona piridina si alcooli.

HALOGENURI DE TIAZIL

In general, in categoria sarurilor de tiazil intra compusi cu cicluri alternante S-N de 6 sau 8 atomi de tipul $(NSX)_n$,n=3,4; X=F,Cl,Br, inn care halogenul este legat in catena de atomul de sulf.

Prezentam in continuare doua metode de obtinere a clorurii de tritiazil $S_3N_3CL_3$.

METODA I

Materiale:	Substante:
-balon cu fund rotund	-S_4N_4 (8g)
si 3 gituri (500ml)	-CCl_4 (100ml)
-sursa de Cl_2	anhidrizata
-tub de uscare cu	-Cl_2
$CaCl_2$ anh.	
-agitator	

In balonul de reactie se introduce S_4N_4, CCl_4 anhidrizata si se trece un curent puternic de clor timp de 20 minute, sub agitare puternica.In acest timp solutia se coloreaza puternic orange.Se intrerupe legatura cu clorul si se lasa solutia sa stea 20 ore la temperatura camerei, intr-un balon prevazut cu un tub de uscare cu $CaCl_2$ anhidra.Rezulta cristale galbene care se separa prin filtrare. Hirtia folosita terbuie sa fie uscata.

Daca in timp de 20 ore nu precipita o cantitate destul de mare de $S_3N_3CL_3$, trebuie repetata tratarea cu clor si mentinerea la temperatura camerei.Se obtin aproximativ 8g de produs.

ATENTIE! -Clorul gazos este un toxic puternic!Instalatiile de lucru

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

trebuie sa fie perfect etanse si controlate! Recomandarile tehnice, medicale sint cuprinse in ANEXA III .

METODA II

Metoda urmatoare de obtinere a $S_3N_3CL_3$ elimina S_4N_4 ca reactant si cuprinde ca faza intermediara obtinerea unei alte halogenuri de tiazil si anume diclorura de tioditiazil, $S_3N_2CL_2$.

1. Prepararea $S_3N_2Cl_2$.

Prepararea $S_3N_2CL_2$ are loc conform reactiei:

$$4S_2Cl_2 + 2\ NH_4Cl = S_3N_2Cl_2 + 8\ HCl + 5\ S$$

Materiale:
- balon cu fund rotund cu slif (500 ml)
- condensator de aer
- tub de uscare cu $CaSO_4$ anh.
- manta electrica

Substante:
- NH_4Cl (100g)
- S_2Cl_2 (100 ml)
- S (20 g)

Instalatia de lucru este prezentata in figura 3.7.2. Materiile prime sint introduse in balon, se ataseaza balonului condensatorul de aer, avind grija sa alegem pentru slif un lubrefiant inactiv la actiunea S_2Cl_2. Intregul ansamblu este introdus intr-o manta de incalzire electrica si se incalzeste pina ce se observa fierberea S_2Cl_2. Pe parcursul incalzirii se colecteaza $S_3N_2Cl_2$, sub forma de cristale portocalii, pe peretii condensatorului de aer.

Incalzirea continua 10-12h pina ce se consuma intreaga cantitate de S_2Cl_2. Condensatorul de aer este separat de vasul de reactie si este imediat inchis cu un dop. Virful condensatorului este conectat la o pompa de vid, intreaga operatie trebuind sa dureze mai putin de 10 sec.. Se pompeaza circa 30 min. pentru eliminarea impuritatilor volatile. Se colecteaza apoi $S_3N_2CL_2$ intr-un vas de sticla izolat cu un dop din polietilena.

Se obtin 12-14g compus.

CONERVAREA PRODUSULUI: $S_3N_2Cl_2$ este sensibila la umiditate si de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

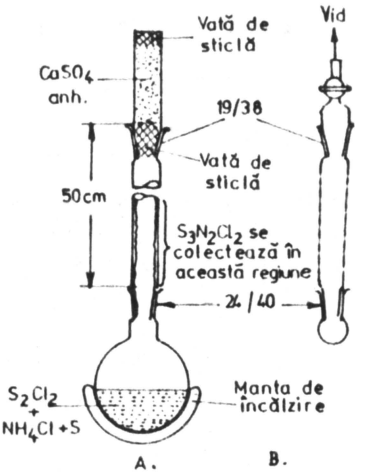


Fig.3.7.2.

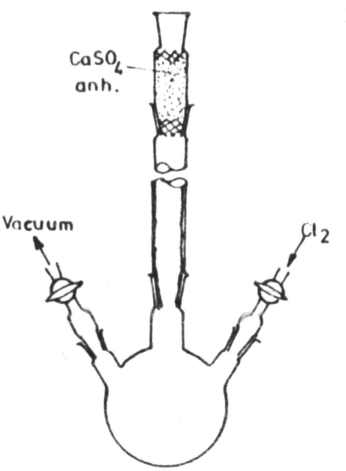


Fig.3.7.3.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

aceea manipularile compuaului trebuie efectuate in atmosfera perfect uscata;compusul se pastreaza in vase de sticla.

PROPRIETATILE GENERALE ALE PRODUSULUI: $S_3N_2CL_2$ este un solid cristalin portocaliu;in prezenta urmelor de umiditate culoarea vireaza spre rosu inchis;

-$S_3N_2Cl_2$ este insolubil in solventi organici anhidri;

-reactioneaza instantaneu cu apa formind SO_2, NH_4Cl si S;

- se topeste cu descompunere in intervalul 90-92°C

POSIBILITATILE DE UTILIZARE ALE $S_3N_2Cl_2$:

-$S_3N_2Cl_2$ in reactie cu S_2Cl_2 formeaza S_4N_3Cl, un compus solid, galben stralucitor,stabil in aer uscat;

-$S_3N_2Cl_2$ este intermediar in obtinerea clorurii de tritiazil;

-$S_3N_2Cl_2$ formeaza prin descompunere termica, la 80°C,sub vid S_3N_2Cl

2. Prepararea $S_3N_3Cl_3$

Prepararea clorurii de tritiazil prin aceasta metoda are la baza urmatoarea reactie chimica:

$$3\ S_3N_2CL_2 + 3\ Cl_2 = 2\ S_3N_3CL_3 + 3\ SCl_2$$

Materiale:
-balon cu fund rotund si 2 gituri (150 ml)
-sursa de clor
-pompa de vid
-instalatia este prezentata in figura 3.7.3.

Substante:
-$S_3N_2CL_2$ obtinuta in prima etapa
-Cl_2

Compusul $S_3N_2Cl_2$,preparat anterior , este introdus in balonul de reactie ,care este racordat la o sursa de clor si la vid . Se trece peste $S_3N_2Cl_2$ un curent slab de Cl_2 , observindu-se o schimbare a culorii din portocaliu in rosu-brun .Se mentine curentul de clor timp de 30 minute, dupa care se inchide robinetul

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

de alimentare cu clor ai se videaza interiorul balonului, timp de 15 minute, operatie necesara pentru eliminarea diclorurii de sulf, SCl_2, formata in reactie. Clorurarea se repeta,in perioade de 30 de minute, urmate fiecare de indepartatarea SCl_2 cu pompa de vid, pina cind nu mai exista pete inchise pe produsul galben pal. Doua clorurari aint de obicei suficiente. Cind clorurarea este completa, racordul de alimentare cu clor este inlocuit cu un tub de uscare cu sulfat de calciu ai se mentine in functiune pompa de vid, timp de o ora. Produsul este un solid galben pal, ce se poate recristaliza din tetraclorura de carbon anhidra, intr-o atmosfera uscata.Se obtin 9.5- 11 g de produs.

ATENTIE! -Clorul gazos este un toxic puternic!Instalatiile de lucru trebuie sa fie perfect etanse si controlate! Recomandarile tehnice, medicale aint cuprinse in ANEXA 3 .

-Pompa de vid trebuie prevazuta cu o trapa racita la temperatura azotului lichid, pentru captarea SCl_2 eliminata in reactie.

CONSERVAREA PRODUSULUI: -$S_3N_3Cl_3$ se pastreaza in vase de sticla perfect uscate prevqzute cu un izolator de polietena, avind grija ca temperatura de pastrare sa nu depaseasca 70^oC.

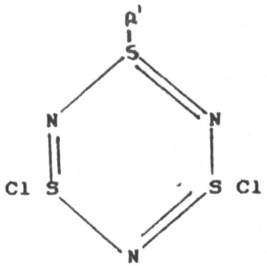
PROPRIETATI GENERALE ALE $S_3N_3Cl_3$: Halogenura de tritiazil :

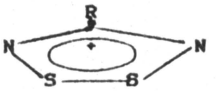
- este solubila in CCl_4 si C_6H_6
- se topeste cu descompunere la 91^oC (compusul pur recristalizat); forma bruta se topeste la 75^oC .
- este descompus de NH_4Cl, SO_2 , H_2O .

POSIBILITATI DE UTILIZARE: -$S_3N_3Cl_3$ poate forma in prezenta $AlCl_3$ la 50^oC, in absenta solventilor (preferabil cu radiatii sau ultrasunete), [NS] $AlCl_4$.

- reactia $S_3N_3Cl_3$ in THF, cu o cantitate echimoleculara de Li_3N, la $0\ ^oC$, produce S_4N_4 in bune conditii, in timp ce in CCl_4 sau toluen se formeaza -S_4N_3Cl .
- $S_3N_3Cl_3$ in prezenta de nitrili organici sufera o reactie de cicloaditie, conducind la compusi de tipul (I),din care prin incalzire se pot obtine clorurile ce ditioimidazol (II):

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro





-$S_3N_3Cl_3$ reactioneaza cu [Fe(Tpp)Cl] (H_2Tpp-meza-tetrafenilporfirina) in THF, in prezenta de pulbere de Fe, pentru a da un compus sensibil la aer, compus ce are formula [Fe(Tpp)(NS)]

BIBLIOGRAFIE

1.Ginn,V.C.;Kelly,Paul;Williams,David:*J.Chem.Soc.,Dalton Trans.* 1992(4),965-968

2.Calatayud,Luisa;Camires,Jose;Faus,Juan: *J.Chem.Soc.,Dalton Trans.*1991(11),2995-3001

3.Apblett ,Allen;Chivers Tristram;Fait, James: *J.Chem.Soc.Chem.Commun.* 1989,21,1596-1598

4.Parkin,Ivan; Woollins,J. :*Phosphorus,Sulphur,Silicon Relat.Elem.*1990,47(1-2),141-143

5.Apblett,Allen;Chivers,Tristram:*Phosphorus,Sulphur,Silicon Relat. Elem.*1989,41(3-4),439-447

6.Massoudipour,Morteza;Tewari,Shared:*Polyhedron*,1989,8(11),1447-51

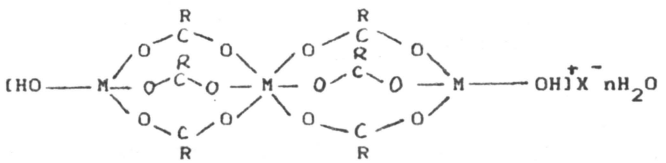
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

4. COMBINATII COMPLEXE POLINUCLEARE

4.1 COMPUSI μ_3-OXOTRINUCLEARI

Un loc important in clasa combinatiilor complexe trinucleare il ocupa acetatii bazici homo- si heteronucleari.

Prima formulare a acestor compusi a fost cea propusa de Werner si conata intr-o structura liniara, cu un ion metalic central intr-o inconjurare octaedrica si doi ioni metalici periferici intr-o configuratie tetraedrica

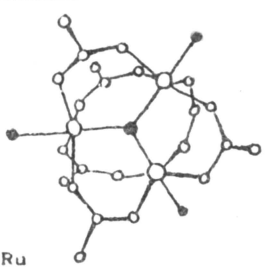


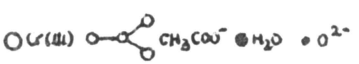
M^{III}=Cr, Fe, V, Ru

R =CH_3-, H-, CCL_3-,$ClCH_2$-

X =Cl^-, ClO_4^-, NO_3^-,$ClCH_2COO^-$

Citiva ani mai tirziu, pe baza unui studiu de difractie cu raze X asupra compuaului formal acris $[Cr_3(CH_3COO)_6(OH)_2]Cl\ 8\ H_2O$, Figgis si Robertson propun un aranjament triunghiular al ionilor de Cr(III). Acestia e afla in virfurile unui triunghi echilateral cu distanta Cr-Cr de 3.28A , centrul triunghiului echilateral fiind ocupat de un atom de oxigen, coplanar.Ionii Cr(III) sint uniti prin punti carboxilat identice.





M(III) =Cr, Fe, Mn, Ru

X =ClO_4^-, Cl^-, Py, NO_3^-,CH_3COO^-

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Prin diferite tehnici experimentale cum ar fi:metode optice (spectre in vizibil,IR,Raman) si masuratori magnetice s-a ajuns la stabilirea definitiva a structurii acestor compusi. A fost recunoscuta existenta atit in solutie cit si in stare solida a fragmentului M_3O cu simetrie D_{3h}.

O data recunoscuta existenta si generalitatea tipului structural descris mai sus, a fost initializat un nou domeniu de cercetare in chimia coordinativa, cel al combinatiilor complexe oxotrinucleare.

Incepind cu anul 1980, au fost sintetizati acetati oxo-trinucleari continind ioni metalici diferiti, avind formulele generale: $[M_2^{III}M^{II}O(CH_3COO)_6Py_3]$ (unde M^{III}= Fe, Cr, M^{II}=Mg, Mn, Co, Ni), si $[M^{III}M'^{III}M^{II}O(CH_3COO)_6Py_3]$ (unde M^{III}=Cr;M'^{III}=Fe;M^{II}=Mn,Co Ni). Compusii de acest tip, ca si cei cu valenta mixta homotrinucleari, servesc drept modele pentru studiul interactiunii ionilor metalici prin intermediul puntilor carboxilat.

In general, carboxilatii oxo-trinucleari se obtin relativ simplu, prin precipitarea din solutiile apoase ale ionilor metalici cu un carboxilat alcalin,la un pH in general slab acid.

Autorii si-au propus prezentarea unei noi metode de sinteza a unui compus hetero-μ_3-oxo-trinuclear

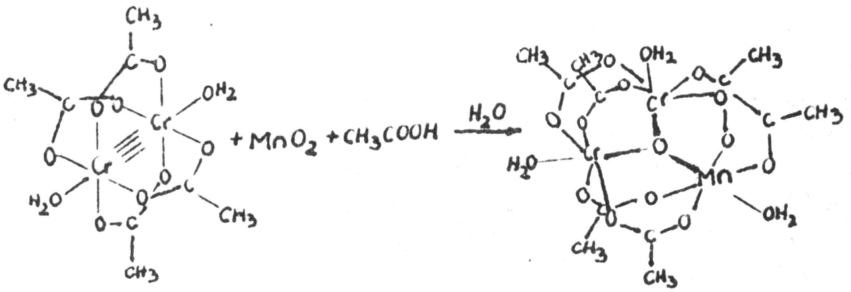
Sinteza $[Cr_2Mn(\mu_3-O)(CH_3COO)_6(H_2O)_3]$

Metoda de obtinere prezentata are ca punct de plecare reactia redox dintre acetatul de Cr(II) si MnO_2, in mediu de acid acetic si constituie un exemplu simplu de strategie in vederea sintezei controlate a unui anumit tip structural.

Astfel, s-a urmarit asigurarea unui fragment structural care sa fie regasit in formula produsului final si care poate fi oferit in mod surprinzator de acetatul binuclear de Cr(II), existenta unui anion oxid care sa fie adus de cel de al doilea metal, fara a introduce si alti anioni, si totodata stabilitatea unui astfel de compus asigurata pentru starea de oxidare III a ionilor de crom, ultimele doua cerinte fiind rezolvate printr-o reactie redox la care participa cel de al doilea metal aflat intr-o stare de oxidare mai inalta si sub forma de oxid. Putem spune ca reactia poate fi

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

privita ca o reactie de aditie a MnO_2 la acetatul binuclear de Cr(II), urmata de o rearanjare spontana si o redistribuire de sarcina, ca urmare a conducerii reactiei spre un compus mai stabil si cu o geometrie remercabila, de simetrie mai ridicata decit a sistemului reactant.



Sinteza cuprinde doua etape:

1.prepararea reactantilor

2.reactia propriu-zisa

1.Prepararea $Cr_2(CH_3COO)_4 2H_2O$ si a MnO_2

Materiale:	Subatante:
-capsula	-$K_2Cr_2O_7$ solid
-supapa Bunsen	-HCl conc.
-pahare Berzelius	-Zn
-inst. filtrare	-$NaCH_3COO$ sol. saturata
la vid	-$KMnO_4$ solid
-agitator magnetic	-$Mn(CH_3COO)_2$ solid

$Cr_2(CH_3COO)_4 2H_2O$

Metoda de preparare consta in prepararea $CrCl_2 nH_2O$ obtinuta prin reducerea cu Zn intr-o supapa Bunsen a unei solutii acidulate de $CrCl_3$(reactia dintre $K_2Cr_2O_7$ si HCl) si tratarea acesteia cu o solutie saturata de acetat de sodiu (ca mod de lucru se filtreaza la cald solutia albastra de $CrCl_2$-pentru a elimina urmele de Zn si impuritati- direct in solutia rece de acetat de sodiu si produsul rosu-bordo format se filtreaza rapid pe o pilnie Buchner).Produsul se foloseste imediat, fiind instabil in aer si sensibil la umiditate.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

MnO_2

Se obtine prin reactia dintre $KMnO_4$ si $Mn(CH_3COO)_2 4H_2O$ dizolvate in cantitatea minima de apa. Se obtine un precipitat brun de MnO_2. S-a observat ca folosirea MnO_2 proaspat preparat imbunatateste timpul de reactie de la citeva ore, in cazul MnO_2 vechi, la citeva minute.

2. Obtinerea $[Cr_2Mn(\mu_3-O)(CH_3COO)_6(H_2O)_3]$

Reactivii proaspat preparati sint combinati intr-un raport stoechiometric acetat de crom (II): dioxid de mangan = 1:1. In masa de reactie se adauga un volum de acid acetic glacial egal cu necesarul stoechiometric de doi moli acid acetic raportat la un mol dioxid de mangan sau acetat de crom(II). Reactia are loc la temperatura camerei, sub agitare continnua, timp de 15-30 min..

Pe parcursul reactiei se observa o schimbare a culorii masei de reactie,de la initial brun-roscat (culoare obtinuta prin amestecarea acetatului binuclear de crom rosu-bordo cu dioxidul de mangan brun-negru) la verde inchis.

Compusul de culoare verde, cu aspect cleios, se solidifica pe baia de nisip si se recristalizeaza dintr-un amestec apa-acetona.

ATENTIE! -prepararea acetatului binuclear de crom sa va face in nisa

-consultati ANEXA III pentru manipularea pulberii de Zn necesara la prepararea reactantilor

CONSERVAREA PRODUSULUI: -nu ridica probleme

PROPRIETATI GENERALE ALE PRODUSULUI:

-solid de culoare verde

-in spectrul electronic se observa o scindare a benzii ν_1 a ionului de Cr(III) (15150 si 16390 cm^{-1}) si banda ν_2 la 21739 cm^{-1}

-in spectrul IR se observa vibratiile ν_{asim}=1414 cm^{-1} si ν_{asim}=1578 cm^{-1} ale gruparii acetat si vibratia puntii $[M_3O]$ scindata in acest caz (630 cm^{-1} si 810 cm^{-1}), ca urmare a reducerii simetriei datorate componentei heteronucleare

POSIBILITATI DE UTILIZARE ALE PRODUSULUI:

-model pentru studiul teoretic al interactiunii ionilor metalici prin intermediul unei punti carboxilati

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

BIBLIOGRAFIE

1.B.N.Figgis;B.G.Robertson:*Nature*,205,694,1965

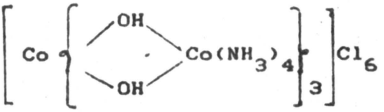
2.B.Blake;A.Yavari:*J.Chem.Soc.,Chem.Commun.*,1982,1247

3.M.Brezeanu;L.Patron;A.Antoniu;M.Cimpoesu;C.Onutu;F.Cimpoesu:
Rev.Roum.Chim.,sub tipar

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

4.2. COMBINATII COMPLEXE TETRANUCLEARE

Din aceasta grupa de combinatii polinucleare trebuie mentionata, in primul rind, combinatia tetranucleara,



obtinuta de Werner. Din punct de vedere structural, aceasta combinatie poate fi reprezentata ca o imbinare de patru octaedre, in care octaerul central are cite o muchie comuna cu cele trei octaedre laterale.

Sinteza acestei combinatii a avut o importanta deosebita, deoarece dedublarea ei in antipozi optici a insemnat confirmarea izomeriei optice intr-o combinatie pur anorganica.

Propunem aceasta sinteza in continuare, la aproape 100 de ani de la elaborare, in semn de adinca veneratie pentru ctitorul chimiei combinatiilor complexe.

Sinteza sulfatului de tris[tetrammino(μ-dihidroxo)cobalt]cobalt(III) $\{Co[(m\text{-}OH)_2Co(NH_3)_4]_3\}SO_4$

Metoda de obtinere a acestui compus are la baza urmatoarele reactii:

$$2(NH_4)_2CO_3 + 6NH_3 + 2CoCl_2 6H_2O + H_2O_2 \longrightarrow 2[Co(NH_3)_4CO_3]Cl + 2NH_4Cl + 14H_2O$$

$$[Co(NH_3)_4CO_3]Cl + 2HCl \longrightarrow 2\ cis[Co(NH_3)_4(H_2O)Cl]Cl_2 + 2CO_2$$

$$cis[Co(NH_3)_4(H_2O)Cl]Cl_2 + (NH_4)SO_4 \longrightarrow cis[Co(NH_3)_4(H_2O)Cl]SO_4 + 2NH_4Cl$$

$$cis[Co(NH_3)_4(H_2O)Cl]SO_4 + 2NH_3 + 6H_2O \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \{Co[(\mu\text{-}OH)_2Co(NH_3)_4]_3\}SO_4 + 4NH_4Cl + (NH_4)_2SO_4$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Se prepara o solutie apoasa de $(NH_4)_2CO_3$ (50 g in 150 ml apa) intr-un pahar Berzelius de capacitate mare (600 ml), peste care se adauga o solutie apoasa amoniacala (125 ml). Peste acestea se adauga sub agitare continua, o solutie apoasa de $CoCl_2 6H_2O$ (20 g in 30 ml apa). Se formeaza mai intii un precipitat albastru deschis de hidroxid de cobalt,care se dizolva in timpul continuarii agitarii.

50 ml apa oxigenata 10% se adauga incet in timp de 10-15 min, cu agitare continua si rapida, determinind modificarea culorii de la rosu brun la rosu purpuriu.

Se agita pina cind efervescenta observata inceteaza.Solutia se concentreaza la 80°C cu agitare continua, pina la un volum aproximativ de 100 ml. In acest timp 2-3 g de carbonat de amoniu se adauga la fiecare 30 min. pentru a refaca cantitatea pierduta prin volatilizare.

Solutia este apoi filtrata pe o pilnie Buchner pentru a separa orice oxid de cobalt (III), de culoare neagra,care s-ar fi putut forma prin supraincalzire, iar filtratul este racit pe baie de ghiata. Filtratul racit se transfera intr-un pahar de 400 ml. Un amestec de 62 ml HCl si 62 ml apa se adauga cu agitare continua in timp de 5 min.. 75 ml HCl conc.se adauga si imediat se formeaza cristale rosu carmin de carbonatotetrammina de cobalt(III).

Amestecul se mentine la 60°C sub agitare continua, timp de 45 min-1h, pina cind cristalele au devenit roaii purpuriu inchis. Amestecul se raceste in baie de ghiata pina cind cristalizarea pare completa (aproximativ 12 ore).

Cristalele mici purpurii se colecteaza pe o pilnie Buchner si se spala de doua ori cu 30 ml amestec echivalent de HCl si apa si o data cu 30 ml etanol. Cristalele sint apoi uscate la aer.

Se obtin 15 g (η=72% fata de $CoCl_2 6H_2O$) de produs contaminat cu cantitati mici de cloropentamina de Co(III), produsul continind in principal cis cloroaqua tetrammina de Co(III). 10 g din produs se adauga la un amestec de 300 ml apa si 1 ml HCl si amestecul se agita mecanic pina cind nu se mai dizolva solidul(15-20 min). Reziduul purpuriu se indeparteaza prin filtrare la vid. Filtratul se trateaza cu 20 g sulfat de amoniu, cind se formeaza cristale rosu inchis. Amestecul rezultat se raceste apoi prin agitare pe o

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

baie de gheata, pina cind cristalizarea este completa (1 ora). Cristalele se colecteaza pe o pilnie Buchner mica, se spala cu 10 ml de apa cu gheata si o data cu 10 ml etanol, dupa care se usuca la aer. Se obtin 9.5 g produs (η=65% fata de $CoCl_2 6H_2O$).

5 g praf fin de cis sulfat de cloroaquatetrammina a Co(III) se dizolva intr-o solutie rece a 3 ml solutie amoniacala concentrata si 200 ml apa. Daca solutia amoniacala nu este rece precipitarea este prematura si se va obtine o mica cantitate de produs. Orice reziduu rosu inchis se indeparteaza prin filtrare si filtratul se lasa sa stea 24 ore intr-un vas de 250 ml.

Se obtine un produs sub forma de placi lucioase violet inchis, ce se colecteaza pe o pilnie Buchner si se spala, pentru indepartarea ionilor clorura cu 3 portii de cite 10 ml apa racita cu ghiata, apoi cu 10 ml etanol rece. Produsul este uscat intr-un exicator cu acid sulfuric citeva zile. Se obtin 3 g produs (η=47% fata de $CoCl_2 6H_2O$).

PROPRIETATI GENERALE ALE PRODUSULUI:

- -compusul apare sub forma a mai multor hidrati, toti fiind brun inchis-violet sau chiar negri .
- -compusul este greu solubil in apa si poate fi precipitat cantitativ din solutia brun-violeta obtinuta in ultima faza prin tratarea cu $KCrO_4$ sau $K_2Cr_2O_7$.

BIBLIOGRAFIE

1. *Inorganic Synthesis*, vol VI, 176
2. M.Brezeanu, L.Patron, M.Andruh: *Combinatii complexe polinucleare si aplicatiile lor*, Ed.Acad., 1986

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

4.3 SINTEZE TEMPLATE A UNOR PRECURSORI UTILI IN CHIMIA SUPRAMOLECULARA

Chimia ce se consacra sub numele de supramoleculara apare, din perspectivele de interes ale chimiei coordinative ca o continuare, la un nivel superior, a chimiei combinatiilor complexe polinucleare. Se poate spune ca ceea ce deosebeste chimia coordinativa supramoleculara de chimia coordinativa a polinuclearilor este rolul sporit care complexitatea ligandului si a interactiilor coordinative dar si necoordinative de care acesta este capabil,il joaca in situatiile ce cad sub incidenta primului domeniu.

Acest domeniu al cunoasterii , chimia supramoleculara , abia prefiguratin urma cu 30-40 de ani este situat la granita dintre chimie , biologie si fizica si reprezinta un nivel superior al complexitatii fizice dupa nucleu , atom si molecula. Dezvoltarea in continuare a domeniului a necesitat , pe linga reunirea tuturor cunoatintelor din chimia traditionala pentru a se ajunge la obtinerea speciilor chimice organizate ca entitati supramoleculare cu proprietati la fel de bine conturate precum a unei molecule individuale , si dezvoltarea soft-ului specializat de proiectare de molecule.

Un alt deziderat pus in fata acestui domeniu il constituie gasirea legilor si principiilor care guverneaza superstructurile, a proprietatilor si transformarilor acestor specii.

Propunerea acestor doua scopuri a facut ca pe de o parte cercetarea in domeniu atit de nou sa cunoasca un puternic avint iar pe de alta parte sa apara deja o puternica specializare in urma careia sa se contureze primele cimpuri de cercetare si anume chimia compusilor coordinativi supramoleculari, cataliza supramoleculara, electronica supramoleculara.

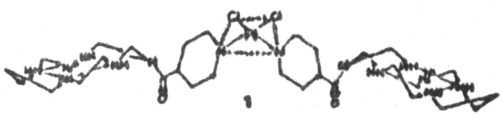
Evenimentul stiintific care a determinat aparitia chimiei supramoleculare l-a constituit descoperirea intimplatoare in 1967 de catre C.J.Pedersen a eterilor coroana si a proprietatii acestora de a se organiza structural la legarea unui ion metalic.

Lucrarile lui J-M Lehn si a lui D. Cram au ca finalitate imediata punerea in evidenta a unor compusi "pre-organizati";

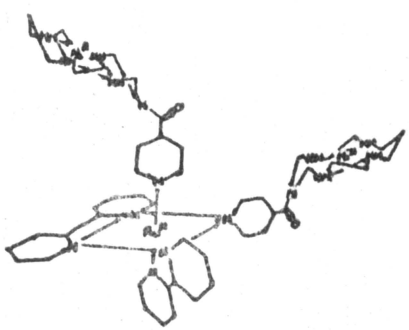
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

realizarea unui complex preaupunind identificarea urmata de legarea ionului metalic.

Identificarea moleculara inseamna stocarea de informatie si informare la nivel supramolecular, informatia putind fi stocata in arhitectura ligandului, in natura, numarul si aranjamentul centrilor de legare, iar informarea referindu-se la viteza de producere si disociere a supercomplexului. Intre primii supercomplecsi sintetizati intilnim urmatoarele doua sisteme in care doua unitati metalo-poliaza-macrociclice sint unite prin intermediul unei a treia combinatii complexe mononucleare cu rol in arhitectura supercomplexului.



1



2

Urmarind sinteza acestor supercomplecsi vom constata, contrar celor asteptate , ca nu etapa formarii compusului coordinativ supra-molecular este cea care ridica probleme ci aceea in care se sintetizeaza combinatiile complexe metalo-poliaza- macrociclice. Daca pentru formarea supercomplexului este suficienta aducerea in contact a subunitatilor complexe mononucleare in raportul stoechiometric necesar pentru sintetizarea metalo-poliaza-macrociclurilor nici macar nu se poate stabili o schema de reactie general valabila, independenta de natura policiclului. Datorita acestor considerente gasim de cuviinta sa prezentam in cele ce urmeaza doar citeva din metodele de sinteza a metalo-poliaza-

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

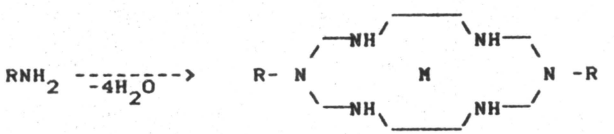
macrociclurilor. Aceasta este deci etapa incipienta, de preparare a unor entitati ce pot fi utilizate in chimia moleculara.

Sinteza metalo-poliaza-macrociclurilor.

Sinteza metalo-poliaza- macrociclurilor are la baza condensarea *template* (in prezenta metalului) intre o amina secundara si formaldehida.

1) Sinteza 1,3,6,8,10,13 hexa-aza ciclotetradecanului .

Schema sintezei *template* in care se obtine derivatul substituit in pozitiile 1 si 8 a macrociclului de mai sus este:



unde M=Cu, Ni si R= CH_3- , C_2H_5- , en= etilendiamina .
Prezentam in continuare reteta pentru cazul in care R=CH_3- si M=Ni.

Materiale:	Substante:
-balon cu fund rotund	-CH_3OH 50 ml
-refrigerent ascendent	-$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 11.5 g
	-en 99% 6.8 ml
	-CH_2O 40% 20 ml
	-CH_3NH_2 40% 8.6 ml
	-$HClO_4$

La solutia metanolica de $NiCl_2$ se adauga in portii mici, sub agitatre energica, etilendiamina, formaldehida si metilamina. Amestecul se refluxeaza 24 de ore pina la formarea unei solutii de culoare portocaliu inchis. Solutia se raceste la temperatura camerei si se filtreaza pentru indepartarea hidroxidului de nichel. In filtrat se adauga exces de acid percloric sau perclorat de litiu dizolvat in metanol, iar amestecul format se tine la rece pina la aparitia cristalelor galbene. Acestea se separa prin filtrare, se spala cu metanol si se usuca in aer. Materialul poate fi recristalizat din apa .

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

PROPRIETATI GENERALE ALE PRODUSULUI:

-combinatiile complexe descrise mai sus se prezinta sub forma de cristale galbene

-sint solubile in apa,acetonitril, nitrometan,DMSO , DMF, insolubile in alcool .

-sint deosebit de stabile atit in stare cristalina cit si in solutie

-se disociaza putin in solutii puternic acide.

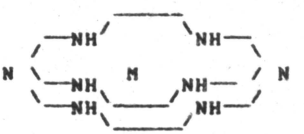
spectrul IR: ν_{NH} 3220 cm^{-1}; spectrul electronic 446 nm.

coordinare plan patrata, confirmata prin difractia de raze X.

2) Sinteza 1,3,6,8,10,13,16,19 octatetraaza biciclo [6,6,6] eicosanului.

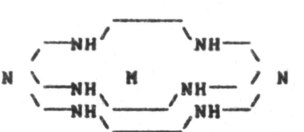
Complecsii macrociclului din titlu,consacrati sub numele de sepulcrati, se obtin in general prin condensarea etilendiaminei, formaldehidei si amoniacului in prezenta ionului metalic:

$$M^{2+} + 3en + 6\ CH_2O + 2\ NH_3 \xrightarrow{-6\ H_2O}$$



Sinteza sepulcratului de nichel consta in refluxarea etilendiaminei formaldehidei ,amoniacului si clorurii de nichel luate in raport molar 3:6:2:1 intr-un amestec metanol-apa 1:1, timp de 48 de ore, urmata de precipitarea cu percloret de litiu. Produsii majoritar obtinuti sint poliamine ce nu prezinta interes in acest caz, separarea sepulcratului efectuindu-se fie prin recristalizare fractionata, fie folosind o coloana schimbatoare de ioni. Pentru inlaturarea acestor neajunsuri, sinteza sepulcratilor de Co^{III},Pt^{IV} si Ni^{II} se poate face pornind de la tris etilendiamin metalcomplex:

$$[M(en)_3]^{n+} + 6\ CH_2O + 2\ NH_3 \xrightarrow{-6\ H_2O}$$



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

PROPRIETATI GENERALE ALE PRODUSULUI:

-complexul de Ni^{2+} este cristalin, de culoare roz

-solubil in apa,acetonitril, nitrometan,DMSO , DMF, insolubil in alcool

-spectrul IR: 3290 cm^{-1} ;sp.electronic: $^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (F) 510 nm $^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (P) 316 nm.

-metalul este inconjurat aproximativ octaedric ;atomii de N din pozitiile 1,8 prezinta configuratii aproape planare datorita unor interactii slabe cu ionul metalic

ATENTIE!

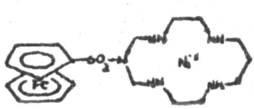
-pentru lucrul cu etilendiamina si formaldehida consultati recomandarile tehnico medicale de la ANEXA III.

-compusii continind anion perclorat sint potentiali explozivi si de aceea manipularea lor necesita precautii deosebite

POSIBILITATI DE UTILIZARE A COMPUSILOR

In functie de proprietatile bazice ale atomului de azot al gruparii amina tertiara, proprietati ce se extind pe intreg complexul , si facind uz de ingeniozitate chimistii pot imagina acele combinatii complexe mononucleare necesare in sintetizarea supercomplecsilor prezentati.

Utilizarea acelorasi combinatii complexe cu macrocicli ca liganzi a permis sinteza unor sisteme conjugate combinatie complexa-compus metalorganic:



BIBLIOGRAFIE

1.M.P.Suh;S.G.Kang:*Inorg.Chem.*,27,2544-2546,1988

2.M.P.Suh;W.Shin;D.Kim;S.Kim:*Inorg.Chem.*,23,618-620,1984

3.A.de Blas;G.de Santis;L.Fabbrizzi;M.Licchelli;P.Pallavicini: *Pure & Appl.Chem.*,vol.65,no.3,455-459,1993

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5. SINTEZA UNOR OXOHALOGENURI, INTERMEDIARI IN OBTINEREA UNOR COMPUSI METAL-ORGANICI

PENTACLORO-OXO-MOLIBDATUL(V) DE DIAMONIU $(NH_4)_2[MoOCl_5]$

Pentacloroxomolibdatul de diamoniu este utilizat frecvent ca materie prima pentru sintezele de complecsi ai oxo-molibdenului(V).

Prima oara a fost preparat de Klason, prin reducerea cu HI a unei solutii de molibdat de amoniu, $NH_4[MoO_4]$, in HCl concentrat. Mai tirziu, compusul a fost preparat prin reducerea electrolitica a unei solutii de MoO_3 in HCl.

O sinteza uzuala consta in reducerea cu Hg a unei solutii in HCl de molibdat de amoniu. Solutia se trateaza cu $(NH_4)_2CO_3$ si CO_2 gazos, incalzind amestecul pentru a forma precipitatul $MoO(OH)_3$, care este pus apoi sa reactioneze cu $(NH_4)_2CO_3$ si HCl gazos. Aceasta metoda are dezavantajul ca necesita o mare cantitate de Hg, iar prepararea, izolarea si uscarea compusului intermediar $MoO(OH)_3$ necesita timp indelungat, 2-3 zile, randamentul fiind de ~ 50% .

Sinteza prezentata in continuare este o cale economica, rapida si cu randamente mari (~88%), de obtinere a $(NH_4)_2[MoOCl_5]$, izolarea compusilor intermediari nefiind necesara.

Reactiile implicate sint urmatoarele:

$$2Na_2MoO_4 + 2N_2H_4 + 16HCl \longrightarrow 2H_2[MoOCl_5] + N_2 + 2NH_4Cl + 4NaCl + 6H_2O$$

$$H_2[MoOCl_5] + 2NH_4OH \xrightarrow[(2)HCl]{(1)60^oC} (NH_4)_2[MoOCl_5] + 2H_2O$$

Materiale:	Subatante:
-pahare Berzelius	-Hidrat de hidrazina 3 g
-instalatie de producere	-HCl conc. 100 ml
a HCl gazos	-Na_2MoO_4 7.2g
-agitator mecanic	-NH_4OH 10 ml

Se prepara un amestec de 3g(0.06 moli) hidrat de hidrazina si 100 ml de HCl concentrat, de puritate analitica. La aceasta se adauga in 5 portii 7.2g(0.03 moli) de molibdat de sodiu dihidrat, sub agitare energica. Amestecul este digerat pentru 2 ore, pe baie de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

apa, timp in care Mo(VI) este redus complet la Mo(V) cu formarea unei solutii verzi,odata cu precipitarea NH_4Cl si NaCl. Acest amestec este apoi racit timp de o ora pe baie de gheata, dupa care se filtreaza. La filtrat se adauga in picaturi 10 ml NH_4OH, mentinind temperatura la 60°C, dupa care se raceste din nou solutia pe baie de apa.

In urmatoarea etapa este necesar HCl gazos care se genereaza prin adausul treptat, dintr-o pilnie de separare, a HCl (12M) peste H_2SO_4(12M) intr-un vas Erlenmeyer prevazut cu tub lateral.Instalatia este reprezentata in figura 5.1. .

HCl gazos este trecut pentru 1/2 ora prin solutia preparata in etapa anterioara, mentinuta la temperatura baii de gheata, formindu-se un precipitat verde-smarald. Precipitatul este separat pe un creuzet cu masa filtranta G4 (marimea porilor 5-15 μm), spalat cu HCl concentrat si uscat intr-un exicator de vid, peste NaOH solid.Randament 88-90%.

Compusul obtinut este suficient de pur si potrivit pentru scopuri sintetice. Daca se doreste un produs mai pur, se elimina etapa de uscare si produsul se recristalizeaza in modul descris mai jos: se suspenda in 10 ml HCl conc, de puritate analitica si incalzit la 80°C, dupa care se realizeaza dizolvarea prin adaugarea unei cantitati minime de apa. Solutia obtinuta se raceste pe baie de gheata si compusul este reprecipitat trecind un curent de HCl uscat timp de 1/2 ora. Compusul este separat prin filtrare, spalat cu HCl conc. si uscat in modul descris anterior.

ATENTIE!-pentru manipularea HCl consultati ANEXA III

PROPRIETATI GENERALE ALE PRODUSULUI:

- $(NH_4)_2[MoOCl_5]$ este un solid verde-smarald, stabil in aer, higroscopic
- in solutii conc. de HCl este verde, iar in cele diluate verde brun sau rosu brun
- se dizolva cu disociere in apa; in alcool, acetona si piridina se dizolva cu descompunere lasind imediat un precipitat alb de NH_4Cl;in DMSO se dizolva fara descompunere, in benzen, CCl_4,$CHCl_3$ fiind insolubil
- compusul este octaedric,are momentul magnetic 1.67 MB; in

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

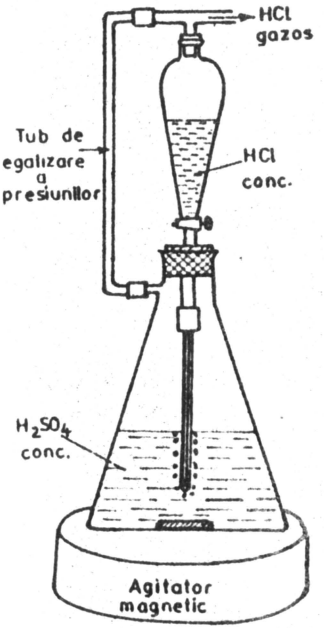


Fig.5.1.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

spectrul electronic (in solutie HCl 10M) manifesta urmatoarele benzi 14100,22500,28200,32200 si 41700 cm^{-1}, iar in spectrul de absorbtie in IR 974(i)

BIBLIOGRAFIE

1.*Inorganic Synthesis*, vol.26, 1992

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

6. SINTEZA UNOR HALOGENURI METALICE ANHIDRE

Halogenurile metalice anhidre se pot obtine prin:

6.1 trecerea unui curent de vapori de tetraclorura de carbon peste topitura unei halogenuri metalice hidratata, mentinuta la temperaturi ridicate;

6.2 tratarea halogenurii metalice hidratate cu clorura de tionil;

6.3 reducerea unui oxid metalic (metalul aflat intr-o stare superioara de oxidare), cu diclorura de disulf.

O alta metoda este sinteza directa din elemente.

6.1 ANHIDRIZAREA HALOGENURILOR METALICE PRIN TRATARE CU CCl_4

Obtinerea clorurii de crom anhidra

Materiale:

- balon Würtz (B si G)
- pilnie de picurare (A)
- tub in forma de "U"(C)
- vas termorezistent (D)
- cuptor (E)
- refrigerent descendent (F)

Substante:

- CCl_4 anh.(100ml)
- $CrCl_3 6H_2O$ (37g)

Principiul metodei este urmatorul: Peste clorura de crom hidratata, incalzita la 60°C, se trec vapori de tetraclorura de carbon supraincalziti. Instalatia folosita(Fig.6.1.1) se compune din balonul de distilare (B), care este folosit ca generator de vapori de tetraclorura de carbon. La gitul balonului este montata o pilnie de picurare (A), care contine tetraclorura de carbon anhidra. Tubul lateral al balonului este legat cu un tub (C) in "U", introdus intr-o baie de temperatura constanta, care are rol de incalzitor auplimentar al vaporilor de tetraclorura de carbon. Din tubul (C) vaporii sint conduai in vasul (D) rezistent la temperatura, in care se afla clorura de crom hidratata, incalzita la aproximativ 650°C. Incalzirea se face cu ajutorul cuptorului

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(E). Prin tubul lateral al vasului (D) iesa gazele care apar in timpul deshidratarii si care sint formate din bioxid de carbon, acid clorhidric gazos, foagen si apa, care sint culese in balonul (G) si eliminate la nisa. Refrigerentul (F) are rol de condensator pentru vaporii de apa.(Fig.6.1.1.)

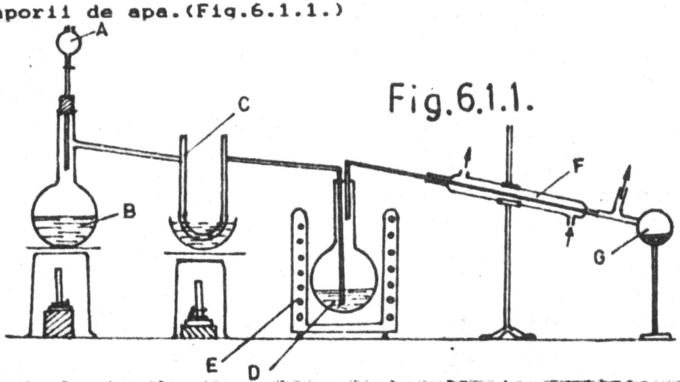


Fig.6.1.1.

Procedeul de lucru este urmatorul: in pilnia (A) se introduce tetraclorura de carbon anhidra, care este picurata cu o viteza de aproximativ o picatura la 2 sec. in balonul de distilare, unde se formeaza vapori. In instalatie se introduce un curent de gaz inert. Vaporii, impreuna cu gazul inert sint trecuti prin tubul (C) si supraincalziti, apoi fiind introdusi in balonul de deshidratare, unde se afla clorura de crom hidratata. Clorura hidratata se topeste la 150°C si formeaza o masa spongioasa, care umple balonul. La 500°C incepe deshidratarea si continua la 650°C. Ca rezultat, se formeaza in balon o masa cristalina violeta. In locul cuptorului (E) se poate folosi o baie de temperatura constanta. Purificarea produsului se poate face prin sublimare. Balonul (G) trebuie legat direct la nisa, deoarece din reactie rezulta foagen.

CONSERVAREA PRODUSULUI: clorura anhidra este pastrata in recipiente cu inchiderea parafinata, inchiderea executindu-se in atmosfera inerta.

PROPRIETATI GENERALE ALE PRODUSULUI : $CrCl_3$ se prezinta sub forma unor cristale violete si este insolubila in acetona si eter, dar solubila in apa si alcooli.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

6.2 ANHIDRIZAREA HALOGENURILOR METALICE PRIN TRATARE CU $SOCl_2$

Obtinerea clorurii de nichel anhidre

Procedeul de anhidrizare cu $SOCl_2$ are la baza urmatoarea reactie chimica:

$$MCl_n xH_2O + xSOCl_2 \longrightarrow MCl_n + xSO_2 + 2xHCl$$

si se poate aplica in general halogenurilor metalelor din prima serie de metale tranzitionale.

Materiale:	Subatante:
- balon cu fund rotund	- $SOCl_2$ (50ml)
- refrigerent ascendent	- $NiCl_2 6H_2O$ (20g)
- refrigerent descendent	- KOH granule
- exicator de vid	- parafina

Clorura de nichel hidratata, mojarata fin se introduce intr-un balon cu fund rotund si se adauga, la temperatura camerei clorura de tionil, proaspat distilata. Imediat dupa adaugare incepe o efervescevta puternica, datorata dezvoltarii SO_2 si a HCl. Dupa ce efervescenta inceteaza, balonului i se atasaza un refrigerent de reflux eficace si continutul balonului este refluxat timp de 2 ore cu clorura de tionil. Dupa 2 ore se schimba refrigerentul de reflux cu un refrigerent de distilare si se distila clorura de tionil in exces. Cind se ajunge la un volum mic de clorura de tionil, distilarea se opreste si cantitatea de clorura de tionil ramasa se elimina la vid in curent de gaz inert. Apoi balonul este introdus intr-un exicator de vid, care contine KOH granule si lasat la vid 12 ore pentru indepartarea urmelor de $SOCl_2$.

CONSERVAREA PRODUSULUI: clorura anhidra este paatrata intr-un recipient de sticla uscat, cu inchiderea parafinata.

PROPRIETATI GENERALE ALE PRODUSULUI: $NiCl_2$ anhidra este un produs cristalin, de culoare galben-aabie (culoarea nisipului), care se dizolva usor in apa si alcool, dar este insolubil in acetona si eter.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

6.3. REDUCEREA UNUI OXID METALIC SUPERIOR CU S_2Cl_2

Reactia care sta la baza metodei este reducerea si clorurarea metalului din oxidul superior in prezenta S_2Cl_2.

Obtinerea clorurii de vanadiu (III) anhidra

Materiale:
- balon cu fund rotund
- refrigerent ascendent
- mojar
- extractor Soxhlet

Substante:
- V_2O_5 (15g)
- S_2Cl_2 (40ml)
- CS_2 (50ml)

Se incalzeste V_2O_5 pur, fin pulverizat, cu S_2Cl_2 in mediu anhidru intr-un balon cu fund rotund, la care se anexeaza un refrigerent ascendent. Dupa 8 ore de reflux reactia se considera terminata. S_2Cl_2 in exces se indeparteaza prin decantare. VCl_3 formata se spala de mai multe ori cu sulfura de carbon anhidra. Pentru aceasta, masa de clorura se sfarma in mojar in mediu de sulfura de carbon, se spala si apoi se filtreaza la vid. De obicei, VCl_3 mai contine mici cantitati de S_2Cl_2 sau S elementar. De aceea, pentru purificare se face o extractie cu CS_2, intr-un extractor Soxhlet, dupa care se filtreaza in conditii anhidre.
CONSERVAREA PRODUSULUI: se face in atmosfera inerta, in conditii total anhidre, in vase cu inchiderea parafinata.
PROPRIETATI GENERALE ALE PRODUSULUI: VCl_3 anhidra se prezinta sub forma de cristale violete si este foarte sensibila la umezeala si aer.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

7. PRINCIPII GENERALE PENRU OBTINEREA DE MONOCRISTALE IN VEDEREA CARACTERIZARII STRUCTURALE PRIN DIFRACTIA RAZELOR X

Determinarea structurii moleculare prin difractia razelor X constituie, in prezent, o tehnica experimentalala fel de raspinditaca si in alte tehnici de investigare socotite "clasice". Daca in urma cu 30-40 de ani, dificultatile erau, in special, de calcul (rezolvarea unei structuri prin difractie de raze X putea dura 2-3 ani), in momentul de fata, problema principala care sta in calea chimistului experimentator o constituie obtinerea de monocristale pentru produsul care trebuie investigat.Daca monoristalele sint perfecte si au dimensiunile necesare (nu foarte mari, respectiv de ordinul zecimilor de milimetru), rezolvarea structurii-colectarea datelor si efectuarea calculelor-poate dura in medie 10-14 zile. Timpul necesar depinde atit de numarul total al atomilor din molecula, cit si de grupul spatial.

Una din sarcinile chimiatului sinteziat in epoca contemporana o constituie obtinerea de monocristale pentru compusul obtinut. Din pacate, nu exista retete precise care sa conduca la monocristale perfecte.

Este binecunoscut, de altfel, ca solubilitatea unei substante depinde de o multime de factori, uneori greu de inteles sau de controlat. Exista insa o indelungata experienta, care permite totusi, formularea unor principii generale.

Etapa cheie a unei asemenea demers experimental o constituie gasirea solventului/amestecului de solventi, din care trebuie sa cristalizeze compusul studiat.Cristalizarea trebuie sa decurga lent, in locuri linistite si ferite de vibratii.Cel mai bine trebuie amenajata o incapere speciala, in care sase evite miscarile bruste ale meselor, stativelor sau trintirea usilor. Gasirea conditiilor optime de cristalizare poate dura uneori luni de zile. Exista si situatii fericite cind, in urma unei banale operatii de recristalizare , se obtin monocristale de calitate foarte buna, numai in citeva ore. Acestea sint, insa, situatii rare.

Prezentam, in continuare, citeva dintre cele mai utilizate

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

metode de obtinere de monocristale, cu precizarea ca aplicarea uneia sau alteia dintre ele trebuie insotita si de controlul altor factori (solvent, temperatura, concentratia solutiei).

1) Cea mai simpla metoda consta in *evaporarea lenta* a solventului din solutia compusului de cristalizat, C.

Evapoarea se poate realiza fie dintr-un cristalizor, fie dintr-un vas in forma literei "H". Aceasta din urma poate fi prevazut cu o frita de filtrare si racorduri (olif + robinete) la linia de gaz inert (un asemenea aparat mai este denumit si "Schlenk modificat", Figura 7.1.)

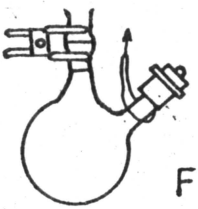


Fig.7.1.

Avantajul unui asemenea aparat este ca permite recristalizarea si manipularea compusilor instabili fata de aer si umiditate. Viteza de evaporare a solventului poate fi controlata prin temperatura agentului de racire din vasul Dewar (apa, apa + gheata, acetona +zapada carbonica, etc.). Cu un solvent potrivit, operatia de cristalizare poate dura intre una si doua zile (bineinteles, presupunind ca solventul potrivit a fost gasit!). O varianta a acestei metode consta in dizolvarea compusului C intr-un amestec de solventi (S_1+S_2). Daca S_1 este mai volatil decit S_2, si daca C este mai greu solubil in S_2, atunci prin evaporarea lenta a solventului S_1 se pot obtine monocristale ale compusului C.

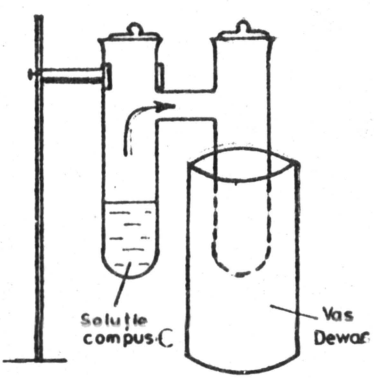


Fig.7.2.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2) O tehnica simpla, care poate da uneori rezultate bune, consta in plasarea solutiei compusului C in solventul S, la temperatura coborita si mentinerea la aceasta temperatura timp de citeva zile sau saptamini (functie de solubilitatea compusului C si de temperatura de congelare a solutiei, se pot incerca temperaturi mergind de la -5°C, la -20°C sau -80°C).

La aplicarea acestei metode este esential sa se evite vibratiile sau miscarile bruste ale vasului in care se produce cristalizarea. Inchiderea si deschiderea frecventa a usii frigiderului, in cazul in care se utilizeaza un frigider, duc la deteriorarea calitatii cristalului (cristale maclate sau "twins", gemeni).

3) *Difuzia lenta*("slow diffusion") este probabil una din cele mai raspindite metode, aplicabila in special compusilor care sint stabili fata de aer si umiditate. Principiul metodei este simplu: fie doi solventi, S_1 si S_2 , compusul C -perfect solubil in S_1, dar insolubil in S_2 . Difuzia extrem de lenta a solventului S_2 in solutia compusului C in S_1 poate conduce la formarea de monocristale. Din punct de vedere experimental, difuzia lenta se poate realiza astfel :

a) Pe fundul unui exicator se toarna solventul S_2 in care C nu este solubil (Fig.7.3).Pe placa de portelan se aseaza paharul Berzeliu care contine solutia lui C in S_1 . Difuzia lenta a lui S_2 in solutia din pahar poate induce precipitarea lui C sub forma de monocristale. Metoda, aplicata in aceasta varianta, da in general rezultate foarte bune. Operatia poate dura zile,saptamini sau luni. Cu cit procesul decurge mai lent,cu atit sansele sint mai mari.

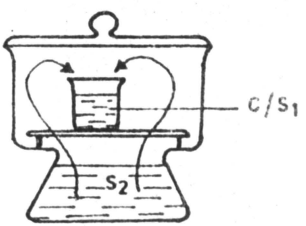


Fig.7.3.

b) O alta varianta consta in utilizarea unui cilindru in care se toarna solutia C / S_1. Dupa aceea se introduce , cu extrema grija, solventul S_1 , astfel incit solutia C / S_1 si solventul S_1 sa nu se

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

amestece. Deasupra se introduce, deasemenea cu grija, solventul S_2.

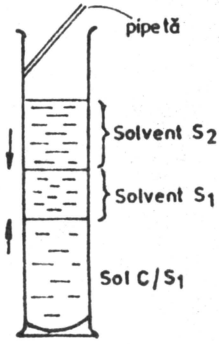


Fig.7.4.

Se formeaza astfel trei straturi (Fig.7.4) solventul S_2 si solutia C/S_1 vor difuza lent prin stratul S_1. Grosimea celor trei straturi este practic imposibil de prevazut. Uneori, in locul solventului S_1 se utilizeaza un amestec de doi sau trei solventi, in proportii care si ele sint imposibil de prevazut...

4) O metoda interesanta consta in difuzia lenta, unul catre celalalt, a doi reactanti A si B care ,interactionind, formeaza compusul greu solubil C .

$$A + B \text{ ------> } C_{\downarrow} .$$

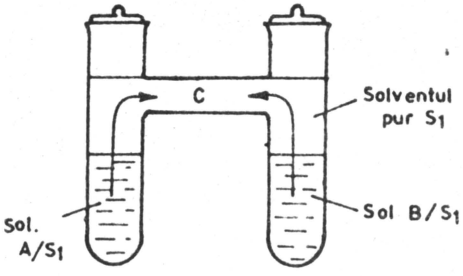


Fig.7.5.

Procesul de difuzie lenta se realizeaza intr-un tub in forma literei " H ",(Fig.7.5) .Procesul poate dura citeva saptamini sau luni si a dat rezultate spectaculoase in cazul compusilor C cu structuri polimere (de exemplu combinatii complexe polinucleare cu numar nesfirsit de ioni metalici, identici sau diferiti) .

In sfirsit , un rol extrem de important in obtinerea de monocristale il joaca.. intimplarea.

*

* *

Prima modificare a calitatii monocristalelor consta in inspectia vizuala, efectuata cu o lupa, fie la microscop.

De multe ori, cristalele nu sint stabile de indata ce sint

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

izolate (pot pierde, de exemplu, moleculele de solvent de cristalizare, transformindu-se mai repede sau mai lent, in pulberi amorfe). In asemenea situatii se recomanda inchiderea monocristalului cu putina solutie muma intr-un tub capilar. Difractia razelor X se va face in prezenta solutiei mume, pentru a evita degradarea monocristalului.

Rezultatele studiului cristalografic se reprezinta, in primul rind, printr-o figura ce constituie structura spatiala a moleculei investigate.

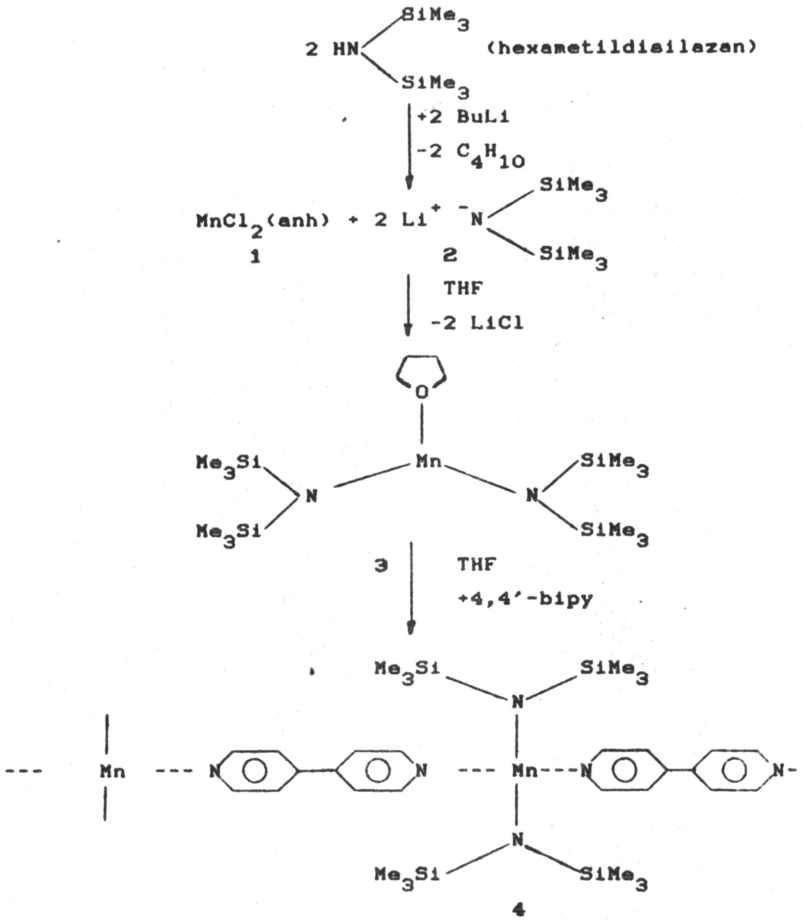
Atomii, mai putin cei de hidrogen, sint situati in asa-numitii elipsoizi termici, tinindu-se seama, deci, de agitatia lor termica. Elipsoizii termici delimiteaza zona de probabilitate maxima a pozitiei atomilor respectivi. Atomii de hidrogen, avind o densitate electronica mica, sint localizati cu o precizie scazuta.

In articolele de specialitate, alaturi de figura reprezentind structura spatiala a moleculei, sint publicate citeva tabele cuprinzind:

- datele cristalografice pentru compusul investigat (dimensiunile monocristalului, masa moleculara, sistemul de cristalizare, grupul spatial, dimensiunile celulei elementare, numarul de reflexii colectate, precum si detalii tehnice legate de conditiile concrete de masurare). In mod obligatoriu, se publica si parametrul R , exprimat in procente, si care desemneaza calitatea prelucrarii datelor experimentale. In mod obisnuit, o structura este considerata ''buna'', atunci cind parametrul R are valori in jur de 3-4 % , mergind pina la maximum 7 %.
- distantele dintre atomi (exprimate de regula in A sau pm) si unghiurile dintre legaturi (grade).Uneori sint reprezentate celula elementara si modul in care sint plasate moleculele in cristal.

Sa analizam acum un exemplu concret si anume cel al compusului polinuclear $[Mn(N(SiMe_3)_2)_2(4.4'\text{-bipy})]_n$, obtinut prin urmatoarea succesiune de reactii (M.Andruh, H.W.Roesky, M.Noltemeyer, H.G.Schmidt):

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



Monocristalele (de culoare galben portocalie) pentru compusul 4 au fost obtinute prin evaporarea lenta a solventului (THF) intr-un vas de tipul celui prezentat in Fig.7.1.

Datele cristalografice sint cuprinse in Tabelul 7.1 si 7.2

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabelul 7.1

Formula empirica	$C_{26}H_{52}MnN_4OSi_4$
Masa	604.02
Temperatura	153(2) K
Lungimea de unda	71.073 pm
Sistem de cristalizare	monoclinic
Grup spatial	$P2_1/c$
Dimensiunile celulei elementare	a=2139.5(3) pm α=90° b=925.30(10)pm β=101.340(10)° c=1786.4(2)pm γ=90°
Volum	3.4675(7) nm^3
Z(nr.molecule/ celula elementara)	4
Densitate(calculata)	1.157 mg/m^3
Dimensiunea cristalului	0.70×0.60×0.60 mm
Reflexii colectate	7140
R (pentru toate datele)	R1=0.061, wR2=0.1378

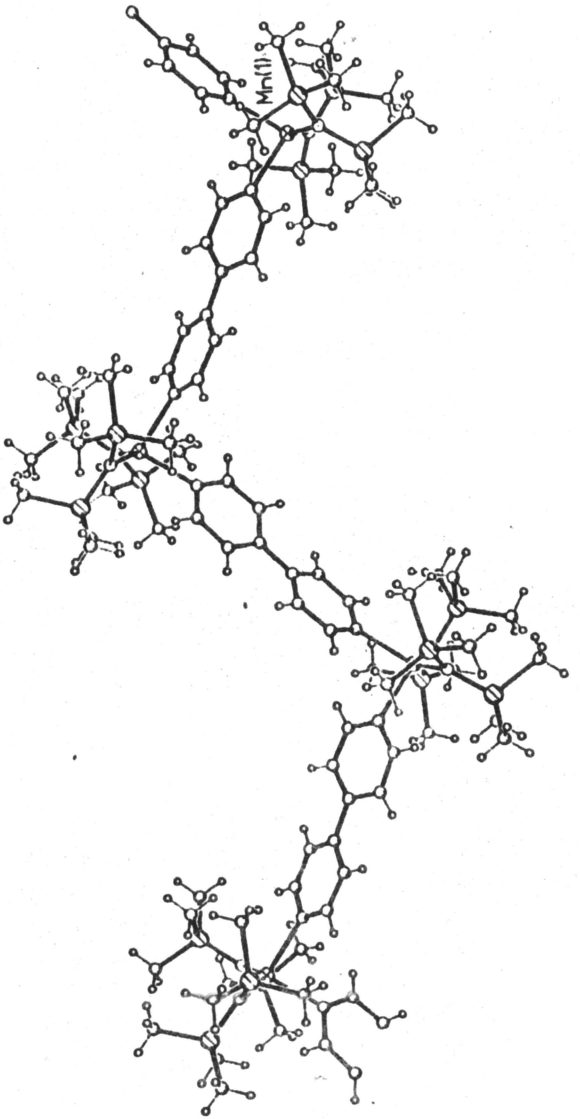
Tabelul 7.2

Lungimile de legatura (pm) si unghiurile (°) pentru compusul 4

Mn(1)-N(1)	204.8(3)	Mn(1)-N(2)	206.8(3)
Mn(1)-N(24)	225.4(3)	Mn(1)-N(11)	227.7(3)
N(1)-Si(4)	170.9(3)	N(1)-Si(3)	171.2(3)
N(2)-Si(5)	170.7(3)	N(2)-Si(6)	171.0(3)
N(1)-Mn(1)-N(1)	128.02(12)	N(1)-Mn(1)-N(24)	114.33(11)
N(2)-Mn(1)-N(24)	100.41(11)	N(1)-Mn(1)-N(11)	99,53(11)
N(2)-Mn(1)-N(11)	119,94(11)	N(24)-Mn(1)-N(11)	87.98(11)
Si(4)-N(1)-Si(3)	123.1(2)	Si(4)-N(2)-Mn(1)	123.0(2)
Si(3)-N(1)-Mn(1)	113.9(2)	Si(5)-N(2)-Si(6)	123.02
Si(5)-N(2)-Mn(1)	116.8	Si(6)-N(2)-Mn(1)	120.0(2)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Fig. 7.6.



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

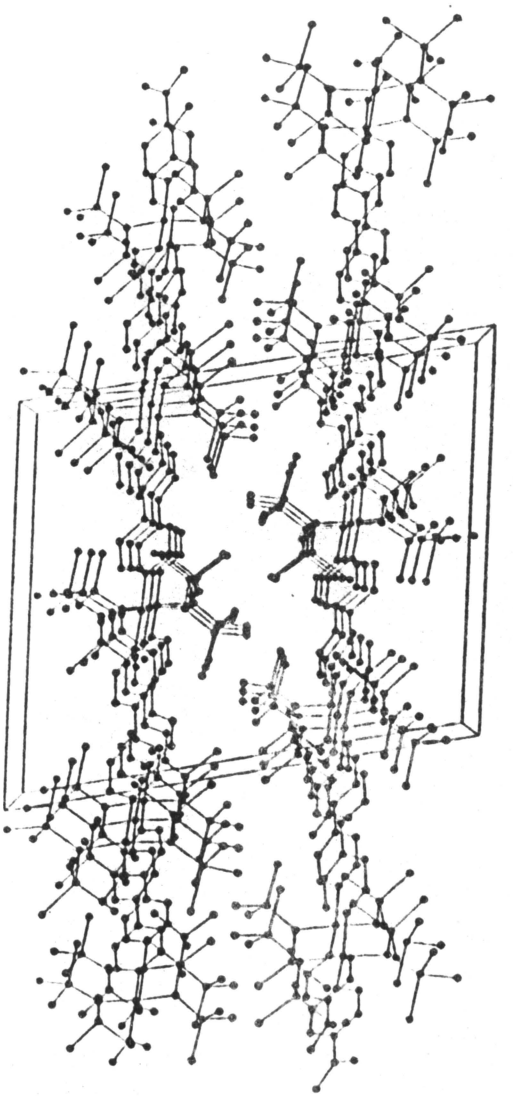


Fig.7.7.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

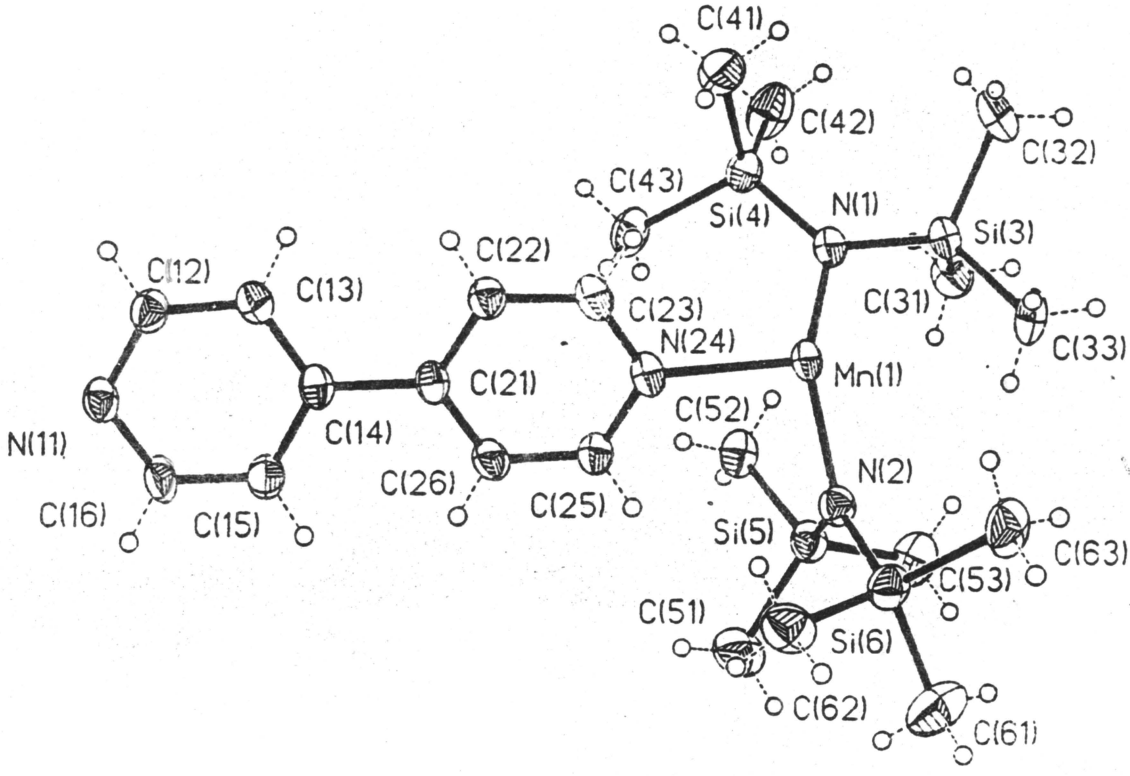


Fig. 7.8.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

De remarcat: compusul fiind foarte reactiv, colectarea datelor s-a realizat la temperatura joasa (153(2) K); valoarea factorului R este de 0.061.

Compusii 3 si 4, ca amide ale manganului (II) sint extrem de sensibili fata de aer si umiditate (urmele de O_2 sau H_2O produc degradarea instantanee).

Stereochimia asteptata pentru ionul de mangan (II) in compusul 4 este cea tetraedrica, astfel incit pentru compusul 4 se poate prevedea o structura de zig-zag infinit.Intr-adevar, structura de raze X confirma aceste previziuni (Fig.7.6).

In Fig.7.7 este reprezentata celula elementara impreuna cu modul de impachetare a lanturilor polimere in cristal. In Fig.7.8 este reprezentat un fragment din structura impreuna cu numerotarea atomilor.Aceasta din urma este necesara pentru intelegerea datelor din Tabelul 7.2 (distante interatomice si unghiurile dintre legaturi).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ANEXA I

SOLVENTI ORGANICI. PROPRIETATI SI AGENTI DE ANHIDRIZARE

Solventul	p_f [°C]	D_4^{20}	n_d^{20}	p_t [°C]	Agenti de anhidrizare
Acetona	56	0.791	1.359	-18	$CaCl_2$; K_2CO_3 Site moleculare 3 A
Acetonitril	82	0.782	1.344	+6	$CaCl_2$; P_2O_5; K_2CO_3 site moleculare 3 A
Etanol	78	0.791	1.361	+12	CaO; Mg; MgO; site moleculare 3 A
Etilenglicol	197	1.109	1.432	+111	Distilare; Na_2SO_4
Etilenglicol monoetileter	135	0.930	1.408	+41	Distilare
Etil-metil cetona	80	0.806	1.380	-4.4	K_2CO_3 si $CaCl_2$
Anilina	184	1.022	1.586	+76	KOH; BaO
Anisol	154	0.995	1.518	+51	$CaCl_2$; Distilare Na
Benzol	80	0.879	1.501	-10	Distilare; $CaCl_2$; Na; Na/Pb
Butanol(1)	118	0.810	1.399	+29	K_2CO_3; Distilare
Butanol(2)	100	0.808	1.398	+24	K CO ; Distilare

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Solventul	P_f (°C)	D_4^{20}	n_d^{20}	P_t (°C)	Agenti de anhidrizare
tert-butanol	82	0.786	1.384	+11	CaO
Cloroform	61	1.480	1.448	-	$CaCl_2$;P_2O_5;Na/Pb
Ciclohexan	81	0.779	1.426	-17	Na;Na/Pb;$LiAlH_4$ site moleculare 4 A
Dietileter	35	0.714	1.353	-4	$CaCl_2$;Na;Na/Pb; $LiAlH_4$ site moleculare 4 A
Diclormetan	40	1.325	1.424	-	$CaCl_2$;Na/Pb
Dimetil-formamida	153	0.950	1.430	+62	Distilare site moleculare 4 A
Dioxan	101	1.034	1.422	+11.8	$CaCl_2$;Na
Dimetil sulfoxid	189	1.101	1.479	+95	Distilare
Di-iso-propileter	68	0.726	1.368	-23	$CaCl_2$;Na
Acetat de etil	77	0.901	1.372	-4	K_2CO_3;P_2O_5; Na_2SO_4 site moleculare 4 A
Anhidrida acetica	136	1.082	1.390	+49	$CaCl_2$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Solventul	p_f [°C]	D_4^{20}	n_d^{20}	p_t [°C]	Agenti de anhidrizare
n-Hexan	69	0.659	1.375	-23	Na,Na/Pb;$LiAlH_4$ site moleculare 4 A
Metanol	65	0.792	1.329	+11	$CaCl_2$;Mg,CaO site moleculare 3 A
1-Propanol	97	0.804	1.385	+15	CaO;Mg
2-Propanol	82	0.785	1.378	+12	CaO;Mg
Piridina	115	0.982	1.510	+20	KOH;BaO site moleculare 4 A
Tetrahidro-furan	66	0.887	1.407	-17.5	KOH;Na site moleculare 4 A
Triclor-etilena	87	1.462	1.478	-	Distilare:Na_2SO_4 K_2CO_3

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ANEXA II

TEHNICI STRUCTURALE IN CHIMIA ANORGANICA

Exista doua niveluri de cunoastere a structurii moleculare: primul se refera la forma si simetria moleculelor, cel de-al doilea la descrierea structurii moleculare in termenii unor parametri determinati cu precizie (distante interatomice,unghiuri de valenta, unghiuri de rotatie interna). Mai joa sint enumerate principalele tehnici experimentale utilizate in momentul de fata in chimia anorganica, precum si natura informatiilor furnizate:

Tehnica experimentala	Forma si simetria moleculei	Parametrii geometrici
Spectroscopie de microunde	+	+
Spectroscopie de rotatie Raman	+	+
Spectroscopie de vibratie (Raman si infrarosu)	+	-
Spectroscopie electronica	+	-
Difractia razelor X	+	+
Difractia electronilor	+	+
Difractia neutronilor	+	+
Microscopia prin tunelare	+	+
Masuratori de moment de dipol	+	-
Masuratori magnetice	+	-
Rezonanta magnetica nucleara	+	-
Rezonanta electronica de spin	+	-
Spectrometrie de masa	+	-
Spectroscopie Mossbauer	+	-

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

In continuare prezentam tipuri variate de tehnici structurale (reprezentind uneori variante imbunatatite ale tehnicilor prezentate mai sus) cu nomenclatura sub care apar in articolele de specialitate, precum si o scurta descriere a fiecarei metode si domeniul ei de aplicabilitate.

TEHNICI STRUCTURALE SI SPECTROSCOPICE

Tehnica	Descriere	Aplicatii
AAS *Atomic absorption spectroscopy*	Spectre electronice ale atomilor in flacara.	Analiza elementara.
AES *Auger electron spectroscopy*	Spectre de viteza ale fotoelectronilor secundari eliminati de solide dupa absorbtie de radiatii cu energie inalta.	Studiul suprafetelor solide; se obtin informatii despre natura atomilor si a mediului care ii inconjoara.
CARS *Coherent anti-Stokes Raman spectroscopy*	Procese neliniare de doi fotoni, care dau nastere unor spectre Raman foarte intense cu distributii de intensitate si reguli de selectie diferite de cele din spectrele Raman conventionale.	Studiul speciilor in flacara, al sistemelor biologice, obtinindu-se spectre Raman de vibratie si de vibratie-rotatie.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CD *Circular dichroism*	Studiul diferentei in coeficientii de absorbtie pentru lumina polarizata spre stinga sau spre dreapta.	Studiul speciilor optic active, in special al complecsilor metalelor tranzitionale.
CEMS *Conversion electron Mössbauer*	Spectre de viteza ale electronilor impraastiati de filme subtiri sau suprafete, prin conversia interna a nucleilor excitati Mössbauer.	Studiul suprafetelor si al filmelor subtiri prin tehnici Mössbauer, cu unele posibilitati de rezolutie inalta.
Chemical ionization mass spectroscopy	vezi Spectroscopia de masa.	
CIDEP/CIDNP *Chemically-induced dynamic electron/nuclear polarization*	Generarea de produsi sau intermediari in reactiile chimice sau fotochimice, cu distributii la neechilibru ale electronilor sau spinilor nucleari, creindu-se astfel semnale RES si RMN anormale.	Studiul intermediarilor tranzitorii.
COSY *Correlation spectroscopy*	Tehnica RMN bi-dimensionala.	Da informatii despre cuplarile dintre nuclei
Coulomb explosion	Modele de fragmentare spectrala de masa ale fasicolelor moleculare de ioni care se fragmen-	Geometriile ionilor moleculari, deduse din unirea energiilor si distributia angulara a fragmentelor.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

	teaza spontan dupa multiple pierderi de electroni, prin bombardarea in foi subtiri cu electroni.	
CP-MAS(S) *Cross polarization magic angle(sample) spinning*	Metoda de ingustare a liniilor din spectrele RMN ale nucleilor de obicei cu abundenta naturala scazuta in solide, folosind dubla rezonanta heteronucleara pulsatorie combinata cu magic angle spinning.	Importanta pentru spectrele RMN cu ^{13}C pentru solide; utila si pentru multe alte nuclee.
CRAMPS *Combined rotation and multi-pulse spectroscopy*	Metoda pentru ingustarea liniilor din spectrele RMN ale nucleelor abundente din solide.	Importanta pentru RMN cu ^{1}H si ^{19}F pe solide.
DANTE *Delays alternating with nutations for tailored excitation*	Folosita in RMN pentru obtinerea rezonantelor datorate unui singur set de nuclee echivalente chimic.	Simplifica spectrele complexe si este folosit pentru studiul proceselor de schimb.
DEPT *Distortionless enhancement by polarization transfer*	Mareste intensitatile in unele spectre RMN; folosit pentru selectionarea rezonantelor doar a acelor nuclei culati la 3,2,1 sau nici un proton.	Distingerea rezonantelor ^{13}C in grupari CH, CH_2 si CH_3 etc.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2D-RMN *2-Dimensional nuclear magnetic resonance spectroscopy*	Extindere a spectroscopiei RMN ce prezinta rezonanta ca functie de doi parametrii de frecventa.	Utila in analizarea spectrelor 1D-RMN complicate si in determinarea conectivitatii in structurile necunoscute.
ED *Electron diffraction*	Difractie de electroni de obicei prin gaze.	Determinarea distantei dintre atomi.
EDX (uneori EDAX) *Energy dispersive X-ray spectroscopy*	Fluorescenta de raze X a probelor solide bombardate cu electroni.	Folosita in microscopia electronica, in conjunctie cu EELS.
EELS *Electron energy-loss spectroscopy*	Imprastiere neelastica a electronilor din gaze si probe de raze moleculare.	Spectre de energie electronica si vibrationala. In special importanta in studiul suprafetelor prin microscopie electronica.
ELDOR *Electron-electron double resonance*	Experiment RES cu dubla rezonanta.	Masurarea constantelor de separare hiperfina din spectrele complexe.
Electronic spectroscopy	Absorbtie sau emisie de radiatie, de obicei in regiunile vizibil si UV, care insoteac schimburile in starea electronilor.	Spectre de energie electronica ce pot contine detalii vibrationale si rotationale pentru starile joasa si inalta.
Electron impact mass spectroscopy	vezi Spectroscopia de masa.	

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

EM *Electron microscopy-include* SEM (*scanning*), TEM (*transmission*), STEM (*scanning transmission*) si HREM (*high resolution*)	Folosirea electronilor ca radiatie pentru obtinerea de micrografii ale suprafetelor.	Punerea in evidenta a detaliilor fine (rezolutie la nivel aproape molecular) a defectelor de structura si de suprafata.
ENDOR *Electron-nuclear double resonance*	Observarea spectrului RES in timpul tranzitiilor de spin radiative.	Simplificarea si interpretarea spectrelor.
EPR *Electron paramagnetic resonance spectroscopy*	Este o alta denumire pentru spectroscopia de rezonanta electronica de spin, aplicata in special radicalilor in faza gazoasa sau fascicolelor moleculare.	
ESCA *Electron spectroscopy for chemical analysis*	Este o alta denumire pentru spectroscopia fotoelectronica de de raze X.	
ESR *Electron spin resonance spectroscopy*	Observarea tranzitiilor dintre nivelele energetice asociate electronilor neimperecheati, in cimp magnetic.	Studiul oricarei specii care are cel putin un electron neimperecheat.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

EXAFS *Extended X-ray absorption fine structure*	Spectre de absorbtie de raze X, in regiunea limitei de absorbtie a unui anume element.	Da distributia distantelor interatomice care inconjoara atomii elementului care intereseaza - se aplica lichidelor, solidelor solutiilor, suprafetelor etc.
EXSY *Exchange Spectroscopy*	Tehnica RMN bidimensionala, la fel ca NOSEY.	Da informatii despre viteza reactiilor de schimb.
Far infrared spectroscopy	Spectroscopie IR, incepind cu 200 cm^{-1}.	Studiul modurilor de deformare cind sint incluai atomi grei, al modurilor de intindere, cind sint incluai atomii foarte grei, al modurilor de torsiune etc.
Far infrared laser magnetic resonance	vezi Laser magnetic resonance.	
Fast atom bombardment (FAB) *mass spectrometry*	vezi Mass spectrometry.	
Field desorbtion mass spectrometry	vezi Mass spectrometry.	
Fluorescence spectroscopy	Analiza fluorescentei probelor iradiate cu lumina in vizibil si UV - vezi deasse-	

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

	meni LIF ai spectroscopia electronica.	
FTIR *Fourier transform infrared spectroscopy*	Spectroscopie in infrarosu, folosind spectrometru cu transformata Fourier.	
GED *Gas-phase electron diffraction*	vezi difractia de electroni.	
HETCOR (HCOR) *Heteronuclear correlation spectroscopy*	Tehnica RMN bidimensionala heteronucleara; inrudita cu COSY.	Da informatii despre cuplarile heteronucleare.
HOESY *Heteronuclear Overhauser effect spectroscopy*	Varianta a NOESY pentru cazul heteronuclear.	Da informatii despre apropierea in spatiu dintre nuclee, sau procesele de schimb.
HOHAHA *Homonuclear Hartmann-Hahn experiment*	Tehnica RMN bidimensionala. La fel ca TOCSY.	Coreleaza toti spinii in orice sistem RMN de spin.
Hyper Raman spectroscopy	Imprastiere prin iradierea cu un laser giant-pulse cu iradianta acazuta.	Regulile de selectie sint diferite fata de cele din spectroscopia in IR si Raman conventionala si deci pot fi puse in evidenta tranzitii care sint interzise in cele doua tehnici mentionate.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ICR *Ion cyclotron resonance spectroscopy*	Analiza de masa ce utilizeaza rezonanta ciclotronica in frecventa a ionilor in cimp magnetic.	Este o detectie spectrometrica de masa foarte semnaibila; prepara probe ionice pure, pentru o alta analize spectroscopica; utila in studiul reactiilor ion-molecula.
INDOR *Inter-nuclear double resonance*	Tehnica RMN cu dubla rezonanta.	Da informatii despre un set de nuclee in timpul observarii rezonantei altui set de nuclei.
INEPT *Intensive nuclei enhancement by polarization transfer*	Inlocuita de DEPT.	
INS *Inelastic neutron scattering*	Spectroscopie cu pierdere de energie, utilizind neutroni-cf.EELS.	Spectre de energie de vibratie.
Inverse Raman spectroscopy	Absorbtie stimulata sub iradiere simultana cu un fascicol laser de mare putere.	Studiul speciilor cu timp de viata scurt (spectrul se obtine in 10^{-8}- 10^{-11}s). Experimental este foarte dificil.
IR *Infrared spectroscopy*	Absorbtie sau emisie de radiatie din domeniul IR, de obicei asociata cu modificari ale starii vibrationale.	Spectre de energie vibrationala sau de vibratie-rotatie.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Laser desorption mass spectroscopy	vezi Spectroscopia de masa.	
LCNMR *Liquid crystal nuclear magnetic resonance spectroscopy*	RMN folosind cristale lichide ca solventi.	Da informatii despre geometria solutului.
LEED *Low energy electron diffraction*	Difractia electronilor cu energie scazuta (<100keV).	Studiul suprafetelor.
LIF *Laser-induced fluorescence*	Spectroscopie de fluorescenta utilizind o sursa laser pentru excitare. Daca sursa laser este reglabila se pot obtine informatii despre *spectrul de excitatie.*	Simplificarea spectrelor electronice.
LMR, LZS *Laser magnetic resonance spectroscopy or laser Zeeman spectroscopy*	Folosirea cimpurilor magnetice pentru aducerea nivelelor energetice ale radicalilor in rezonanta cu laserul cu frecventa fixa in IR sau IR indepartat, a carui frecventa poate fi detectata.	Detectia, identificarea si spectrscopia detaliata a radicalilor liberi.
MAS(S) *Magic angle (sample) spinning (also called MAR)*	Tehnica pentru ingustarea liniilor RMN ale solidelor. La fel si CP-MASS, in plus fiind polarizarea incrucisata.	Impiedica obtinerea spectrelor RMN de inalta rezolutie, ale solidelor.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Mass spectrometry	Analizeaza masa si sarcina ionilor moleculari si produsii obtinuti prin disocierea lor.	Se obtin greutati moleculare si moduri de fragmentare, utile in elucidarea structurii. Poate da si valori ale energiei de disociere etc.
Matrix isolation	Prepararea probei fixata intr-o matrice dintr-o substanta chimic inerta in vederea facilitarii examinarii spectroscopice pentru IR, Raman, RES sau spectroscopie electronica.	Studiul speciilor reactive, instabile, sau cu timp de viata scurt permite deasemeni studiul spectrelor IR ale moleculelor izolate ale speciilor stabile care nu prezinta benzi de rotatie.
MCD *Magnetic circular dichroism*	Studiul diferentei in coeficientii de absorbtie pentru lumina polarizata rotita spre stinga sau spre dreapta, a probelor in cimp magnetic.	Poate pune in evidenta tranzitiile electronice care nu apar in spectroscopia electronica conventionala. procura informatii despre proprietatile magnetice si electronice ale starilor fundamentale si excitate.
Microwave spectroscopy	Spectroscopia de absorbtie a probelor gazoase in domeniul 3-60 GHz (0.1-2.0 cm^{-1}) al spectrului electromagnetic.	Spectre rotationale pure ale moleculelor de gaze, cu valori J scazute.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Millimetre wave spectroscopy	Spectroscopia de absorbtie a probelor gazoase in domeniul 60-600 GHz (5-0.5 mm λ)	Spectre de rotatie pura pentru moleculele de gaze, la valori J mai ridicate decit in domeniul microundelor.
MODR *Microwave optical double resonance spectroscopy*	Iradierea simultana cu radiatii din domeniul IR si microundelor, prin varierea semnalului dintr-un domeniu, pentru a identifica absorbtia din alt domeniu, ca frecventa secundara.	Analiza detaliata a spectrelor de rotatie ale moleculelor mici, aflate in stari vibrationale excitate.
Mössbauer spectroscopy	Absorbtia de catre unele nuclee a razelor γ nucleare.	Da informatii despre inconjurarea ionului metalic, despre interactii magnetice, gradientul cimpului electric, pentru nuclee
MPI(REMPI) *Multiphoton ionization spectroscopy (resonance enhanced)*	Detectia formarii ionilor in urma absorbtiei citorva fotoni. Se pot folosi una sau doua frecvente de excitatie, una dintre ele fiind reglabila.	Se pot detecta si caracteriza stari excitate intermediare. Folosit ca mecanism specific de ionizare a speciilor, in spectroscopia de masa.
MS/MS *Multi-stage mass spectrometry*	Se folosesc doua spectrometre de masa pentru obtinerea si selectarea unui anumit ion, care	Studiu selectiv al ionilor si o puternica metoda analitica.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

	este apoi excitat din [illegible], astfel incit i se poate studia fragmentarea.	
Multiphoton induced fluorescence spectroscopy	Studiul fluorescentei care urmeaza excitarii cu multifotoni de una sau doua culori.	Caracterizarea starilor inalte de excitare
Neutron diffraction	Difractie de neutroni, in special pe solidele cristaline.	Determinarea structurii, in special folosita pentru localizarea atomilor de hidrogen.
NGR *Nuclear gamma resonance spectroscopy*	Un alt nume pentru spectroscopia Mössabauer.	
NMDR *Nuclear magnetic double resonance spectroscopy*	Acelasi principiu ca RMN, dar iradierea se face cu doua radiofrecvente.	Are multe aplicatii, dar este in special utila in simplificarea spectrelor RMN complexe.
NMR *Nuclear magnetic resonance spectroscopy*	Observarea tranzitiilor dintre nivelele energetice, asociate cu modificarea spinului nuclear in cimp magnetic.	Are multe aplicatii, dar se foloseste in special in identificarea unor compusi.
NOE *(Nuclear Overhauser Effect) difference spectroscopy*	Experiment RMN cu dubla rezonanta, de putere foarte mica.	Da informatii despre grupurile de protoni foarte apropiati in spatiu, din moleculele mici.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

NOESY *Nuclear Overhauser spectroscopy*	Tehnica RMN bidimensionala.	Da informatii despre grupurile de protoni care sint apropiati unul de altul in spatiu, pentru moleculele mari.
NQR *Nuclear quadrupole resonance spectroscopy*	Implica nivelele de energie care se formeaza din momentele de cuadrupol nuclear, cu spin 1 sau mai mare.	Da informatii despre inconjurarea nucleilor cuadrupolari ai solidelor.
ODR (ODDR) *Optical double resonance spectroscopy*	Observarea schimbarilor in spectru IR sau UV/vizibil, in cazul in care a doua frecventa este reglata de-a lungul altei regiuni a spectrului.	Atribuirea nivelelor rotationale ale moleculelor excitate vibrational sau electronic.
ORD *Optical rotary dispersion*	Studiul modului in care rotirea planului luminii polarizate variaza cu lungimea de unda.	Studiul speciilor optic active si al structurii lor electronice.
PE, PES *Photoelectron spectroscopy*	Denumire generala a metodelor spectroscopice, in care electronii sint ejectati ca urmare a absorbtiei unei radiatii, astfel putindu-se analiza distributia lor pe energii. Vezi Auger spectroscopy, ultraviolet photoelectron spectroscopy, X-ray	Energiile nivelelor electronice ocupate (UVPE); identitatea si inconjurarea atomilor unei probe (Auger, XPS, CEMS).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

	photoelectron spectroscopy conversion electron Mössbauer spectroscopy.	
Photoionization mass spectrometry	Vezi Spectroscopia de masa.	
Raman spectroscopy	Observarea radiatiei emise de o proba iradiata cu lumina monocromatica intensa, din domeniile vizibil si UV.	Spectrele de rotatie si vibratie ale probei cu reguli de selectie diferite de cele din absorbtia sau emisia in IR.
RIKES *Raman-induced Kerr-effect spectroscopy*	Experiment Raman cu doua culori, in care se observa rotirea planului de polarizare al unei raze, in timpul varierii frecventei celei de-a doua radiatii.	Are sensibilitate imbunatatita, cu reguli de selectie Raman normale.
ROESY *Rotating frame Nuclear Overhauser Effect spectroscopy*	Tehnica RMN bidimensionala.	La fel ca NOESY, dar aplicata la molecule mai mici.
Rotational Raman spectroscopy	Vezi Raman spectroscopy.	
Rotational spectroscopy	Studiul tranzitiilor care implica schimbarea numerelor cuantice de rotatie ale moleculelor de gaze, la iradierea cu radiatii in IR, microunde, unde mili-	Se pot obtine momentele de inertie ale moleculelor si de aici structura moleculara.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

	metrice si sub-milimetrice ai tehnici Raman.	
RRS *Resonance Raman spectroscopy*	Spectroscopie Raman efectuata cu o frecventa de iradiere care este absorbita de proba.	Se obtine un semnal imbunatatit care consta din una sau citeva benzi, care se compara cu spectrul Raman. Poate include progresii lungi sau scurte ale uneia sau mai multor frecvente de vibratie.
SERS *Surface-enhanced Raman spectroscopy*	Spectroscopie Raman efectuata pentru speciile adsorbite pe suprafata.	
SEXAFS *Surface extended X-ray absorbtion fine structure*	La fel ca EXAFS.	Se aplica pentru suprafete.
SIMS *Secondary ion mass spectrometry*	vezi Spectroscopia de masa.	
Stimulated Raman spectroscopy	Imprastierea prin iradiere cu giant-pulse laser, cu iradianta inalta.	Spectrele difera mult de cele Raman conventionale: de obicei se excita doar intr-un singur mod; imprastierea se face sub un anume unghi; liniile pot fi foarte intense.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

TOCSY *Total correlation spectroscopy*	Tehnica RMN bidimensionala. La fel ca HOHAHA.	Coreleaza toti spinii in orice sistem RMN de spin.
TRRR, TR	Rezonanta Raman a starilor inalte de excitare, produse de o excitare cu pulsed laser.	
UVPE or UPS *ultraviolet photoelectron spectroscopy*	Analiza vitezelor fotoelectronilor emisi de o proba iradiata cu o sursa UV monocromatica.	Da energiile nivelelor electronice ocupate; forma benzilor poate indica caracterul nivelelor: de legatura, de nelegatuara, sau de antilegatura.
UV/visible spectroscopy	Absorbtia in domeniile vizibil si UV, datorate tranzitiilor electronice.	Energiile tranzitiilor electronice; poate contine detalii despre starile vibrationale si rotationale.
Vibrational spectroscopy	Studiul variatiilor starilor vibrationale de obicei prin absorbtie in IR sau impraastiere Raman.	Are multe aplicatii, ce includ identificarea unor compusi cucuti si a gruparilor functionale din compusii necunoscuti.
Visible spectroscopy	Absorbtia sau emisia in domeniul vizibil, a unor compusi colorati, datorita unor tranzitii electronice	Energiile tranzitiilor electronice; poate deasemenea sa dea detalii despre starile vibrationale si rotationale

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

XANES *X-ray absorbtion near edge structure*	Seamana, in principal, cu EXAFS.	La fel ca EXAFS; in plus, da informatii despre tranzitiile electronice pe nivele de energie inalta.
X-ray diffraction	Difractie de raze X, de obicei pe solide in stare criatalina.	Da informatii precise despre structura compusilor (pozitiile atomilor) si unele informatii despre miscarile atomilor.
X-ray diffuse scattering	Difractie de raze X pe sisteme dezordonate, sau partial ordonate.	Da informatii despre geometria compusilor, dar care sint greu de interpretat.
XRF *X-ray fluorescence spectroscopy*	Emisia de radiatii X caracteristice de catre probele solide excitate prin bombardarea cu radiatii electronice.	Detectia si masurarea compozitiei atomice a probelor.
XPS *X-ray photoelectron spectroscopy*	Analiza vitezei fotoelectronilor emisi de probele iradiate cu o sursa de raze X.	Energiile nivelelor electronice interne si cele de valenta ocupate cu electroni; identitatea si inconjurarea atomilor constituenti.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

BIBLIOGRAFIE

Ebsworth,E.,A.,V;Rankin,David W.H.;Cradock,Stephen:
"*STRUCTURAL METHODS IN INORGANIC CHEMISTRY*",1991,
Oxford,Blackwell Scientific Publications

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ANEXA III

DATE FIZICE SI RECOMANDARI TEHNICO-MEDICALE PENTRU SUBSTANTELE CHIMICE UTILIZATE IN SINTEZELE PROPUSE

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ACETONA

PROPRIETATI FIZICE:

-M:58.08
-punct de fierbere:56.5°C
-temperatura de autoaprindere:570°C
-densitatea:0.791 g/cm^3
-lichid incolor
-miscibila in orice proportii cu apa, alcoolii, eterii si hidrocarburile halogenate
-solvent foarte bun pentru:grasimi, rasini sintetice,etc.
-foarte volatila si inflamabila- vaporii de acetona in amestec cu aerul pot conduce la explozii

RECOMANDARI TEHNICE:

-conservarea se face in ambalaje din sticla, ermetic inchise, depozitate in incaperi ventilate;pentru transport se mentioneaza continutul si insemnul de "lichid inflamabil"
-incendiile provocate de acetona pot fi stinse cu spuma chimica, apa pulverizata sub presiune, CO_2, CCl_4, prafuri stingatoare
-recipientele continind acetona se depoziteaza in locuri ferite de orice sursa de foc, caldura sau produsi oxidanti
-se evita amestecarea acetonei cu compusi organici si clorului sau bromului, deoarece iau nastere produsi foarte toxici(clor-acetona, brom-acetona)
-Spalarea miinilor cu acetona este daunatoare, acetona usuca pielea si favorizeaza producerea infectiilor si inflamatiilor; pe durata lucrului se vor folosi creme de protectie

RECOMANDARI MEDICALE:

-actiunea acetonei este iritanta, manifestindu-se mai ales asupra sistemului nervos; intoxicatia acuta produce iritarea ochilor, a nasului si gitului,la concentratii mari chiar ameteli si pierderea constiintei;intoxicatia cronica se manifesta prin aparitia unei stari de oboseala, lipsa de pofta de mincare, dureri de cap, ameteli si greturi
-in cazul inhalatiilor importante de acetona, se recomanda evacuarea accidentatului din atmosfera poluata si eventual, respiratie artificiala; tratamentul in faza unei stari comatoase este aplicat numai de catre medic

ACID ACETIC

PROPRIETATI FIZICE:

-M:60.05
-punct de fierbere:118.1°C
-temp. de inflamabilitate:40°C
-temp. de autoaprindere:599°C
-densitatea:1.049 g/cm^3
-lichid incolor cu miros acru si intepator
-se amesteca usor cu apa, alcoolul, eterul etilic si benzenul

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

RECOMANDARI TEHNICE:

-se pastreaza in vase de sticla inchise etans; acestea vor fi depozitate la loc racoros, ferite de caile circulate
-pericolul de incendiu si explozie este moderat cind este expus la caldura sau la flacara, totusi vaporii de acid acetic in amestec cu aerul formeaza compozitii explozive; pentru stingerea incendiului provocat de acidul acetic se folosesc stingatoare cu spuma chimica sau CO_2
- se recomanda etansarea perfecta a recipientelor si instalatiilor cu care se lucreaza

RECOMANDARI MEDICALE:

-acidul acetic este iritant si caustic
-prin contact, acidul acetic concentrat produce arsuri ale pielii, iar solutiile mai diluate si vaporii produc iritatie, mincarimi si usturimi; stropii de acid acetic produc in ochi arsuri grave, care pot duce la ulceratii ale corneei si pierderea vederii
-expunerea indelungata la vapori de acid acetic produce carii ale dintilor
-in cazul unor intoxicari se vor aplica compresse calde pe piept si se va da accidentatului de baut ceai sau lapte caldut; nu se face respiratie artificiala
-in caz de ingestie se face ingestia imediata de apa potabila si provocarea de varsaturi
-in toate cazurile se va anunta medicul

ACID CLORHIDRIC

PROPRIETATI FIZICE:

-M:36.47
-punct de fierbere: $\pm 84.8^{\circ}C$
-densitate:1.639g/cm^3
-lichid incolor, fumega in aer, miros intepator si gust acru
-in tehnica se gaseste sub forma de solutii apoase de diferite concentratii; HCl concentrat este o solutie de 37% HCl in apa

RECOMANDARI TEHNICE:

-HCl este foarte reactiv fata de metale si, ca urmare, necesita masuri speciale de pastrare; se folosesc in acest scop recipiente de sticla, unele aliaje si materiale plastice rezistente la acest produs
-HCl gazos sau in solutie nu este inflamabil sau exploziv; actiunea sa asupra metalelor este o reactie insotita de degajare de hidrogen si astfel HCl poate fi o sursa de incendiu si explozie; mijloacele de stingere in acest caz sint CO_2, CCl_4
-se recomanda etansarea perfecta a vaselor, etichetarea lor si depozitarea in nise bine ventilate
-se recomanda mecanizarea operatiilor de trasnfazare a HCl si dotarea cu echipament de protectie in timpul lucrului
-se recomanda neutralizarea apelor reziduale

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

RECOMANDARI MEDICALE:

-HCl este un produs coroziv puternic , care produce arsuri ale pielii si membranelor mucoase, gravitatea acestora fiind determinata de concentratia solutiei; arsurile evolueaza catre ulceratii
-contactul cu globi oculari produce leziuni corneene cu reducerea sau pierderea vederii
-inhalarea de vapori de HCl determina intoxicatii acute care provoaca usturimi ale ochilor, nasului, gitului, apoi tuse violenta si senzatie de sufocare
-se recomanda scoaterea intoxicatului din mediu toxic, oxigenoterapia cu masca timp de 2-4 ore, daca nu sint semne de edem pulmonar acut
-in caz de ingerare se administreaza imediat cantitati mari de apa, lapte, oua batute, suspensie de oxid de magneziu
-in caz de stropire, decontaminarea tegumentelor sau a globilor oculari se face cu apa da la robinet (15 min.), apoi cu ser fiziologic (30 min.)
- in toate cazurile se va anunta medicul

ACID SULFURIC

PROPRIETATI FIZICE:

-M:98.08
-punct de fierbere:330°C (amestecul de 98.2% H_2SO_4 in apa este azeotrop)
-densitate:1.84 g/cm^3
-lichid uleios, incolor,miros intepator
-miscibil cu apa in orice proportii, cu dezvoltare de caldura

RECOMANDARI TEHNICE:

-H_2SO_4 diluat se va pastra in vase captuaite cu plumb, iar H_2SO_4 concentrat in vase de fier, sticla, grasie; recipientele din sticla vor fi protejate cu un material mai rezistent
-H_2SO_4 nu este inflamabil si nici exploziv, dar in contact cu metalele se degaja hidrogen, care este un gaz inflamabil; pot fi provocate explozii si prin contactulH_2SO_4 cu pulberi metalice, carburi, permanganati,nitrati,clorati; in aceste cazuri mijloacele de stingere sint apa sub presiune, CO_2
-H_2SO_4 se depoziteaza in recipiente bine inchise in locuri bine ventilate, ferite de orice sursa de incendiu si de substante care ar putea provoca explozii
-la prepararea solutiilor de H_2SO_4se introduce intotdeauna H_2SO_4 cite putin in apa si sub agitare;se interzice adaugarea apei in acid

RECOMANDARI MEDICALE:

-H_2SO_4este o substanta coroziva tipica; in contact cu pielea,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

H_2SO_4 reactioneaza violent cu apa din teauturi, degajind energie calorica suficienta pentru a produce arsuri termice de gradul I, II si III
-leziunile de contact cu pielea se spala imediat cu cantitati mari de apa (10-15 min.), apoi cu ser fiziologic (30 min.)
-se va evita spalarea cu solutii alcaline neutralizante, care, in reactie cu H_2SO_4, dezvolta caldura si pot agrava leziunile corozive
-anuntarea medicului

ALCOOL ETILIC

PROPRIETATI FIZICE:

-M:46.07
-punct de fierbere:78.4°C
-temperatura de inflamabilitate:11°C
-temperatura de autoaprindere:425°C
-densitatea:0.7893 g/cm^3
-lichid incolor, volatil, cu miros caracteristic
-este miscibil cu apa in orice proportii

RECOMANDARI TEHNICE:

--se poate pastra in recipiente din tabla galvanizata sau din otel, sticla fiind recomandata pentru stocarea cantitatilor mici;se evita dopurile sau garniturile de cauciuc, care se pot dizolva partial in etanol
-este un lichid inflamabil cind este expus la caldura sau flacara; in caz de incendiu se foloseasc spuma chimica,CO_2 sau jet de apa.
-se va asigura o buna etanseare a recipientelor care contin alcool, cit si instalatii de ventilatie si ilumunat antiex in incaperile unde se lucreaza

RECOMANDARI MEDICALE:

-majoritatea intoxicatiilor se produc prin ingerare voluntara de bauturi alcoolice
- se recomanda ingerare de acetat de amoniu 1-5 g intr-un pahar cu apa zaharata sau cafea tare,purgative saline

ALCOOL METILIC

PROPRIETATI FIZICE:

-M:32.04
-punct de fierbere:64.7°C
-temperatura de inflamabilitate:11°C
-temperatura de autoaprindere:470°C
-densitatea:0.7915 g/cm^3
-lichid incolor,inflamabil,volatil,cu miros caracteristic
-este miscibil cu apa, alcoolul etilic, eterul si cu cei mai multi solventi organici

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

RECOMANDARI TEHNICE:

-ambalajele de sticla in care pastreaza numai cantitati mici vor purta inscriptia "otrava" si eticheta cu cap de mort
-este usor inflamabil cind este expus la flacara; in caz de incendiu se folosesc ca mijloace de stingere jet de apa in flux abundent, spuma chimica, CO_2
-in laboratoarele in care se lucreaza trebuie sa existe o ventilatie eficienta si iluminat antiex
-se interzice total folosirea aerului sau oxigenului pentru efectuarea transfazarii sau circularii produsului
-in cazul avariilor sau deversarilor accidentale de cantitati mari de metanol, persoanele care intervin vor purta masca izolanta, prevazuta cufurtun de aductie aer

RECOMANDARI MEDICALE:

-in intoxicatiile prin ingestii masive de alcool metilic,accidentatul isi pierde starea de cunostinta,intra in coma profunda si sucomba prin paralizie respiratorie
- in cazul intoxicatiei acute prin inhalare, de cele mai multe ori se ajunge la pierderea vederii
-in cazul contactului cutanat prelungit apar dermatoze
-nu vor lucra persoanele cu afectiuni organice ale sistemului nervos central, ale retinei si nervului optic, afectiuni hepatice
-in cazul insuficientei respiratorii se va interveni prin oxigenoterapie
-in intoxicatiile prin ingestie se practica imediat spalatura gastrica cu suspensie de carbune activ 5% in bicarbonat de sodiu 5%
-sesizarea imediata a medicului

AMONIAC

PROPRIETATI FIZICE:

-M=17.03
-punct de topire:-77.7^{o}C
-punct de fierbere:-33.3^{o}C
-temperatura de autoaprindere:651°C
-gaz incolor, gust arzator, miros caracteristic intepator si sufocant
-se lichefiaza usor la - 33°C
-la 0°C solubilitatea NH_3 este de 900 g la litrul de apa si scade cu cresterea temperaturii

RECOMANDARI TEHNICE:

-NH_3 pur estein general putin inflamabil;vaporii de NH_3 in amestec cu aerul conduc la explozia
-in contact cu argintul sau mercurul formeaza compusi explozivi (nitruri), de asemenea, contactul cu bromul sau iodul constituie o sursa de incendiu si de explozie
-pentru stingerea incendiilor provocate de NH_3 se recomanda folosirea unor cantitati mari de apa, CO_2 sau CCl_4

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

-se depoziteaza sub forma de NH_3 lichid, care este foarte volatil la presiunea atmosferica si la temperatura ambianta
-buteliile cu NH_3 gazos sub presiune vor fi asezate vertical si fixate prin coliere de sustinere
-buteliile vor fi ferite de actiunea razelor solare si a oricarei surse de incalzire sau foc deschis

RECOMANDARI MEDICALE:

-NH_3 gazos este un toxic de contact care reactioneaza direct cu tesuturile pe care lezeaza; asupra pielii, NH_3 lichid are actiune caustica, proportionala cu concentratia
-intoxicatia cronica cu NH_3 produce conjuctivite, rinite si bronsite cronice
-intoxicatia acuta cu NH_3 anhidru poate realiza vatamari clinice cu gravitate variabila, de la simpla iritatie de contact a mucoaselor pina la moartea subita, survenita la locul accidentului
-se recomanda in caz de accident scoaterea bolnavului din mediul toxic si spalarea leziunilor caustice ale pielii si mucoasei oculare cu cantitati mari de apa si cu solutie de borat de sodiu
-in caz de inhalare, se administreaza oxigen barbotat prin solutie de acid acetic 5%, timp de 30 min.
-in caz de ingestie, se administreaza apa sau lapte, dupa care se provoaca varsaturi; se asociaza cu administrarea de sucuri citrice si emoliente:lapte cu ou crud, ulei

ANILINA

PROPRIETATI FIZICE:

-M=93.12
-punct de fierbere:-6.2°C
-temperatura de inflamabilitate 71°C
-lichid incolor,uleios, care se coloreaza in brun in prezenta aerului, datorita fenomenului de oxidare
-miros puternic, caracteristic
-putin solubila in apa, dar solubila in alcool, eter etilic si benzen
-este deatul de volatila, iar vaporii sint mai grei decit aerul

RECOMANDARI TEHNICE:

-este un lichid inflamabil cind este expus la caldura sau la flacara; prin descompunere degaja vapori foarte toxici care pot sa reactioneze violent cu substantele oxidante
-ca mijloace de stingere se recomanda spuma chimica, CO_2, CCl_4, prafuri stingatoare
-se recomanda o buna aerisire si ventilatie a spatiilor de depozitare intrucit vaporii de anilina sint grei si trebuie aspirati din partea de jos a incaperilor
-podeaua locurilor de depoozitare se recomanda sa nu contina asfalt sau gudron, materiale ce retin anilina

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

-produsele intemediare si deseurile se vor transporta in containere, de preferinta inchise
-se interzice transvazarea anilinei prin turnare cu mina

RECOMANDARI MEDICALE:

-se comporta ca un toxic deosebit de agresiv; anilina patrunde in organism prin aparatul respirator, transcutanat si digestiv
-in intoxicatia acuta apar simptomele:cianoza fetei si a extremitatilor, cefalee, greturi, varsaturi, somnolenta, coma; in cazurile severe apar: tulburari cardiovasculare, insuficienta respiratorie pulmonara, insuficienta renala acuta
-se interzce lucrul cu anilina persoanelor ce prezinata afectiuni cutanate, sanguine si ale vezicii urinare
--in intoxicatia prin contactul cu pielea, se indeparteaza imbracamintea si se spala tegumentele, inclusiv parul si unghiile, cu apa calda si sapun
-in intoxicatie prin ingerare, se efectueaza spalatura gastrica, cu solutie de $KMnO_4$ 1/10000, dupa care se administreaza un purgativ salin

BENZEN

PROPRIETATI FIZICE:

-M=78.11
-punct de topire:5.5^{o}C
-punct de fierbere:80.2^{o}C
-temperatura de autoaprindere:540°C
-densitatea:0.8789 g/cm^{3}
-lichid incolor, cu miros aromat patrunzator
-insolubil cu apa, dar formeaza cu aceasta un azeotrop cu p.f.=69.2^{o}C
-este miscibil cu alcoolul etilic, acetona si hidrocarburile lichide
-vaporii de benzen sint de 2.8 ori mai grei decit aerul
-este un bun dizolvant pentru substantele organice

RECOMANDARI TEHNICE:

-cantitatile mici de benzen se conserva in sticle buconate ,bine inchise, iar cantitatile mari se pastreaza in cisterne de fier, ermetic inchise
-toate recipientele in care se pastreaza benzen trebuie etichetate cu mentiunea " toxic si inflamabil "
-este un lichid usor inflamabil cind este expus la caldura sau la flacara; vaporii de benzen sint usor inflamabili si formeaza cu aerul amestecuri detonante
-se va evita contactul benzenului cu corpurile calde, scintei electrice
-in caz de incendiu se recomanda pentru stingere spuma chimica, CO_2, CCl_4,prafuri stingatoare
-instalatiile electrice din incaperile in care se lucreaza cu benzen trebuie sa fie antiex
- degazarea instalatiilor in care se face recuperarea benzenului se

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

va realiza prin ventilatie aspiranta

RECOMANDARI MEDICALE:

-benzenul este unul dintre cei mai toxici dizolvanti si el se absoarbe pe cale pulmonara, digestiva si transcutanata
-in intoxicatia acuta, care apare in urma inhalarii masive de vapori de benzen, manifestarea clinica principala este narcoza; daca intoxicatul nu este scos din atmosfera incarcata cu vapori de benzen, narcoza poate fi urmata de moarte in scurt timp
-ingestia de benzen provoaca: greata, varsaturi, cefalee, ameteli, pupile fixe, somnolenta progresiva si coma; se considera ca doza letala pentru un adult este de 15 ml benzen
-nu vor lucra cu benzen persoanele care au avut maladii hepatice sau renale
-in intoxicatia prin inhalare se evacueaza victima din mediul toxic, se aplica respiratie artificiala; se recomanda repaos absolut
-in intoxicatia prin ingerare se practica spalatura gastrica cu solutie de bicarbonat de sodiu 5%, urmata de administrare de 200 ml ulei de parafina

BIOXID DE CARBON

PROPRIETATI FIZICE:

-M=44.01
-gaz incolor, inodor cu gust acrisor
-este mai greu decit aerul si se aduna in partile inferioare ale incaperilor
-se lichefiaza usor sub o presiune de 56.5 atm; daca se trece brusc la presiunea normala se produce o racire puternica ce duce la solidificarea lui intr-o masa alba, numita "zapada carbonica"
-CO_2 se dizolva in apa, iar solubilitatea creste cu presiunea, dar scade cu cresterea temperaturii

RECOMANDARI TEHNICE:

-cind este lichid se pastreaza in butelii (cilindrii de otel) sub presiune; acestia sint fixati in coliere metalice in locuri special amenajate; buteliile sub presiune trebuie sa fie prevazute cu reductoare speciale
-spatiile unde se lucreaza cu CO_2 trebuie sa fie aerisite si bine ventilate

RECOMANDARI MEDICALE:

-intoxicatia acuta se manifesta prin senzatii de zapuseala, durere de cap, ameteala, asfixii, apoi pierderea cunostintei
-intoxicatia cronica se instaleaza prin respirarea timp mai indelungat si repetat intr-o atmosfera cu concentratii relativ crescute de CO_2
-in cazul intoxicatiei se face evacuarea bolnavului din mediul toxic si se aplica respiratia artificiala si oxigenoterapia

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CLOR

PROPRIETATI FIZICE:

-M=70.91
-punct de fierbere:-33.6°C
-gaz verde-galbui, cu miros specific,aritant si sufocant
-se lichefiaza usor sub presiune, chiar la temperatura ambianta

RECOMANDARI TEHNICE:

-Cl_2 se pastreaza in stare lichda in cilindri de otel izolati de substante cu care ar putea reactiona; buteliile vor fi dotate cu reductoare specifice
-ventilatia trebuie sa fie perfecta; in laborator se va lucra in nisa prevazuta cu exhaustor
-se recomanda existenta in laboratorul de lucru a solutiilor neutralizante pe baza de leaii alcalina, bicarbonati alcalini sau tiosulfat de sodiu

RECOMANDARI MEDICALE:

-Cl_2 este un toxic de contact care reactioneaza direct cu tesuturile pe care le lezeaza
-intoxicatia acuta debuteaza cu: tuse, sufocare, durere retrosternala, lacrimare, singerari din nas; la citeva ore si dupa o zi, la revenire, se pot ivi edemul pulmonar si pneumonia
-intoxicatia cronica, care se instaleaza prin respirarea timp indelungat a aerului cu concentratii mici de clor, produce bronsita cronica, raguseala, conjunctivita, tulburari digestive si dentare
- in cazul unui accident, se evacueaza intoxicatul din atmosfera poluata, se face spalarea imediata si abundenta a ochilor cu apa, apoi cu solutie de acid boric; se recomanda instilatii cu cocaina 2%; instilare sau pulverizare in caile respiratorii superioare de solutie tiosulfat de sodiu 1% sau bicarbonat 2%
-se recomanda repaus absolut in camera incalzita, spre a preveni edemul
-se interzice respiratia artificiala si aportul de lichide

CLORBENZEN

PROPRIETATI FIZICE:

-M=112.56
-punct de topire:-44.9°C
-punct de fierbere:131.7°C
-temperatura de autoaprindere:590°C
-densitatea:1.11 g/cm^3
-lichid incolor c u miros placut asemanator celui de migdale amare
-greu solubil in apa, dar solubil in solventi ca: alcool etilic, eter etilic, cloroform,benzen,sulfura de carbon

RECOMANDARI TEHNICE:

-clorbenzenul se pastreaza in vase de fier, amplasate in incaperi

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

bine aerisite ,ferite de lumina si de orice sursa de aprindere sau de produsi oxidanti
-lichid usor inflamabil cind este expus la caldura sau flacara; vaporii de clorbenzen pot forma cu aerul amestecuri puternic explozibile; ca mijloace de stingere se recomanda CO_2, CCl_4
-deseurile care contin clorbenzen se vor pastra in vase inchise etans
-persoanele care lucreaza cu clorbenzen vor utiliza manusi de cauciuc si ochelari de protectie

RECOMANDARI MEDICALE:

-clorbenzenul este un depresiv al sistemului nervos central, avind efect narcotic puternic; poate patrunde in organism pe cale respiratorie, prin ingerare si pe cale cutanata
-intoxicatia acuta poate produce iritatia ochilor si a aparatului respirator, durei de cap, somnolenta, dureri de stomac, lesin
-se interzice lucrul cu clorbenzen persoanelor care prezinta afectiuni pulmonare, cutanate, hepatice sau renale
-in caz de inhalare masiva de vapori, se va scoate bolnavul din mediul poluant si i se va aplica respiratia artificiala
-in caz de ingerare se aplica spalatura gastrica cu suspensie de carbune si se administreaza purgativ salin

CROM

PROPRIETATI FIZICE:

-M=52.01
-punct de topire:1930°C
-metal alb-stralucitor, dur si casant
-se dizolva in acid clorhidric si acid sulfuric; apa regala si acidul azotic dizolva cromul incet si numai la cald

RECOMANDARI TEHNICE:

-cromul se pastreaza sub forma de placi sau pilitura, in ambalaje speciale si bine inchise
-incalzit peste 1800-2000°C arde in atmosfera de oxigen, iar pulberea piroforica se aprinde in contact cu aerul, la 300°C; ca mijloace de stingere se recomanda prafuri stingatoare
-se recomanda protejarea fetei si mainilor cu material de protectie in operatiile de manipulare

RECOMANDARI MEDICALE:

-patrunderea Cr in organism se face pe cale respiratorie si in cazuri rare pe cale digestiva
-intoxicatia acuta prin inhalare se manifesta prin iritatie respiratorie, pina la edem pulmonar; ingestia determina gastroenterita toxica, urmata de nefrita acuta
-contactul cu tegumentele provoaca dermite eczematiforme si "ulcerul de crom" caracteristic, plasat pe fata dorsala a mainilor
-in caz de ingerare se face spalatura gastrica cu lapte diluat in apa, in doze de 250-300 ml, apoi se provoaca varsaturi pentru indepartarea toxicului din stomac

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

-ca antidot se recomanda EDTA-$CaNa_2$

-se recomanda administrarea de purgative saline si decontaminarea tegumentelor cu apa calduta si sapun

CUPRUL

PROPRIETATI FIZICE:

-M=63.54
-punct de topire 1083°C
-metal lucios de culoare rosie caracteristica
-este solubil in acid azotic, acid bromhidric si acid sulfuric concentrat

RECOMANDARI TEHNICE:

-se pastreaza sub forma compacta, granule sau pulbere in ambalaje adecvate,ferite de actiunea umezelii
- in caz de incendiu, ca mijloace de stingere: apa pulverizata sub presiune si prafuri stingatoare
-trebuie prevazuta o buna ventilatie in locurile unde se ridica in aer pulberi de cupru

RECOMANDARI MEDICALE:

-Cu metalic nu are o actiune toxica propriu-zisa,insa compusii sai, ingerati sint toxici, iar in contact cu pielea sint iritanti
-in intoxicatia prin ingerare se face spalatura gastrica, cu suspensie de carbune

DIMETILFORMAMIDA

PROPRIETATI FIZICE:

-M=73.1
-punct de topire:-61°C
-punct de fierbere:153°C
-lichid incolor, cu miros caracteristic
-este miscibila cu apa, alcooli,esteri, eteri, cetone

RECOMANDARI TEHNICE:

-DMF se pastreaza in vase din sticla, ermetic inchise, depozitate in locuri bine aerisite
-este un produs greu inflamabil, reactioneaza insa violent cu bromul,declansind explozii puternice; in cazul declansarii unui incendiu se foloseste pentru stingere apa sub presiune sau CO_2

-se recomanda asigurarea protectiei mainilor prin utilizarea manusilor de cauciuc

RECOMANDARI MEDICALE:

-DMF este o substanta toxica; poate patrunde in organism pe cale cutanata sau digestiva
-actiunea ei toxica se manifesta la nivelul sistemului nervos

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

central prin efecte excitante si deprimante; eliminarea produsului se face in mare parte prin rinichi, provocind leziuni renale grave
-in intoxicatia prin ingestie se aplica spalatura gastrica cu apa, dupa care se administreaza un purgativ salin
-pe tegumentele expuse si spalate se vor aplica unguente protectoare

ETER ETILIC

PROPRIETATI FIZICE:

-M=74.12
-punct de fierbere:34.6°C
-temperatura de autoaprindere:160°C
-densitate:0.7135 g/cm^3
-lichid incolor cu miros caracteristic
-solubil in apa si miscibil cu numerosi solventi
-formeaza un azeotrop cu apa cu p.f.34.2°C, cu compozitia 1.3% apa, 98.7% eter etilic
-solvent foarte bun pentru uleiuri, grasimi, rasini, alcaloizi

RECOMANDARI TEHNICE:

-se conserva in sticle colorate, bine astupate, etichetate cu inscriptia "produs inflamabil"; se pastreaza in locuri ferite de lumina si caldura
-lichid usor inflambil cind este expus la caldura sau la flacara; vaporii de eter etilic in amestec cu aerul dau nastere la explozii extrem de puternice; ca mijloaca de stingere se recomanda spuma chimica, CO_2,nisipul
-este interzis fumatul sau existenta oricarei surse de foc deschis in incinta laboratorului

RECOMANDARI MEDICALE:

-intoxicatia cu eter etilic produce vatamari ale sistemului nervos
-intoxicatia acuta prin ingerare sau inhalare masiva se exprima prin durei epigastrice, hiperexcitatie psihomotorie, apoi stare comatoasa; dupa revenire, victima pezinta pentu scurt timp, cefalee,excitatie, iritatia mucoaselor
-intoxicatia cronica se manifesta prin cefalee, ameteli, greturi, astenie, somnolenta
-in intoxicatia prin inhalare se executa respiratia artificiala sau oxigenoterapia; in intoxicatia prin ingerare se practica spalatura gastrica cu apa calduta
-persoanelor ce prezinta afectiuni renale, hepatice, nervoase sau cutanate, le este contraindicat sa lucreze in mediul cu concentratii creacute eter etilic

ETILENDIAMINA

PROPRIETATI FIZICE:

-M=60.1
-punct de topire:10.9°C
-punct de fierbere:117°C

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

-densitatea:0.8966 g/cm^3
-lichid incolor, higroscopic, volatil; cu miros caracteristic
-este miscibila cu apa, metanolul,eterul etilic, benzenul si acetona

RECOMANDARI TEHNICE:

-se pastreaza in vase de sticla colorata, bine inchise, ferite de actiunea caldurii, luminii si agentilor oxidanti
-este un lichid combustibil cind este expus la caldura sau la flacara; poate sa reactioneze cu substantele oxidante generind explozii; ca mijloace de stingere se recomanda CO_2, CCl_4
-produsele intrmediare si deseurile se vor depozita in vase de sticla bine inchise

RECOMANDARI MEDICALE:

-etilendiamina poate patrunde in organism pe cale respiratorie (datorita volatilitatii), transcutanata si digestiva
-este o substanta destul de toxica, manifestarea toxica principala fiind iritatia mucoaselor si a cailor respiratorii
-in contact cu pielea, etilendiamina provoaca iritarea ei, eczeme si dermite
-nu vor lucra cu etilendiamina persoanele cu afectiuni cutanate sau cu afectiuni ale aparatului respirator
-in cazul inhalarii unor concentratii mari de produs, se scoate bolnavul din zona poluata, se aplica respiratia artificiala si oxigenoterapia
-la ingerare se practica spalatura gastrica cu solutie de $KMnO_4$ 1/10000, urmata de administrarea unui purgativ salin

FORMALDEHIDA

PROPRIETATI FIZICE:

-M=30.03
-temperatura de autoaprindere:430^oC
-densitatea:0.8153 g/cm^3
-gaz incolor, cu miros intepator
-este solubila in apa (40%-formol) si in solventi organici uzuali; este insolubila in eterul de petrol

RECOMANDARI TEHNICE:

-HCHO se pastreaza in vase din sticla, fier galvanizat, vase captusite in interior cu cauciuc sau material plastic rezistent la actiunea formolului
-la temperatura obisnuita HCHO este un gaz inflamabil formind cu aerul amestecuri explozive; riscurile de incendiu in solutiile apoase sint reduse, totusi si in aceste cazuri se recomanda ca ele sa fie ferite de surse de foc si de oxidanti; HCHO se autoaprinde cu Na_2O_2; ca mijloace de stingere se recomanda CO_2, CCl_4, pulberi chimice
-se recomanda pulverizarea in atmosfera de lucru, periodic, de solutii diluate de amoniac

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

RECOMANDARI MEDICALE:

-HCHO poate patrunde in organism pe cale respiratorie, transcutanata si digestiva; HCHO este foarte reactiva combinindu-se cu gruparile $-NH_2$ din proteine si enzime

-expunerea la concentratii mari poate provoca moartea subita, prin edem si spasm glotic

-in caz de inhalare se observa, in raport cu concentratia, iritatie oculara si respiratorie, edem glotic, aparitia tusei, secretie nazala intensa, scaderea brusca a greutatii corporale

-asupra tegumentelor formolul provoaca modificari usor de recunoscut, caracterizate prin iritatie, tumefierea pielii, fetei si bratelor, dermatoze, conjunctivite

-in intoxicatia prin inhalare, se scoate bolnavul din mediul toxic, se recomanda oxigenoterapie . asociata cu administrarea de cardiotonice; se fac pulverizari nazale si gargara cu carbonat de amoniu 1%

-in cazul stropirii tegumentelor cu solutie concentrata de HCHO, partea atinsa se va spala cu multa apa, iar ulterior cu solutie de amoniac 5% sau carbonat de amoniu 2%

HIDRAZINA

PROPRIETATI FIZICE:

-M=32.05
-puct de topire:2°C
-punct de fierbere:113.5°C
-temperatura de autoaprindere:270°C
-densitate:1.011 g/cm^3
-lichid incolor, coroziv, higroscopic cu miros intepator
-in aer degaja fum abundent
- este foarte solubila in apa si alcalii

RECOMANDARI TEHNICE:

-hidrazina anhidra se pastreaza in recipiente de otel inoxidabil special (lipsit de Mo) sau in vase de polietilena

-este un produs inflamabil datorita temperaturii de aprindere relativ scazute; vaporii de hidrazina formeaza cu aerul un amestec puternic exploziv si generator de incendii; stropirea cu hidrazina a materialelor de origine organica (lina, bumbac), precum si a pulberilor metalice, poate cauza aprinderea acestora ; ca mijloc de stingere se recomanda jet de apa sub presiune

RECOMANDARI MEDICALE:

-hidrazina poate patrunde in organism pe cale respiratorie, cutanata si digestiva; indiferent de calea de patrundere in organism, hidrazina afecteaza sistemul nervos, avind o actiune convulsivanta

-in cazul inhalarii vaporilor de hidrazina, persoana intoxicata va fi scoasa din mediu si i se va aplica respiratie artificiala

-in caz de ingerare, se face spalatura gastrica cu multa apa si provocare de spalaturi

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

HIDROGEN SULFURAT

PROPRIETATI FIZICE:

-M=34.08
-temperatura de autoaprindere:290°C
-gaz cu miros neplacut
-este mai greu decit aerul si are tendinta de a se acumula in locuri joase, unde lipseste miscarea aerului
-este solubil in apa si alcool etilic

RECOMANDARI TEHNICE:

-se prepara inaintea folosirii, nu se conserva
-este un gaz combustibil, in contact cu aerul vaporii de H_2S formeaza amestecuri explozive; ca mijloace de stingere se recomanda CO_2 si CCL_4
-se recomanda ca in apropierea instalatiei de producerea a H_2S sa existe o sursa de stropire cu apa
-fumatul si utilizarea focului deschis sint strict interzise, iar instalatia electrica trebuie sa fie antiex

RECOMANDARI MEDICALE:

-H_2S este un toxic sistemic care poate actiona cu rapiditatea acidului cianhidric; H_2S patrunde in organism pe cale pulmonara, odata cu aerul inspirat, iar in anumite conditii, pe cale transcutanata si digestiva (ca solutie)
-intoxicatia acuta se manifesta in functie de concentratia gazului si de durata de expunere
-in cazul unui accident, dupa scoaterea bolnavului din mediul toxic, se instituie oxigenoterapia si respiratia artificiala
-se recomanda administrarea unui methemoglobinizant, ca antidot cu actiune indirecta, poate fi utila(albastru de metilen,50 ml solutie 1%, sau nitrit de sodiu, 10 ml solutie 3%)
-in intoxicatia prin ingestie se aplica spalatura gastrica cu oxid de magneziu

HIDROXIDUL DE SODIU

PROPRIETATI FIZICE:

-M=40.01
-punct de topire:318.4°C
-substanta solida ,alba,cristalina, higroscopica, fara miros
-se dizolva usor in apa, cu degajare de caldura, datorita reactiei de hidratare
-solubil in alcool etilic si metilic

RECOMANDARI TEHNICE:

-NaOH se pastreaza in recipiente de sticla, metal sau masa plastica
-se recomanda mecanizarea operatiilor de manipulare si dotarea persoanelor care lucreaza cu echipament de protectie

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

RECOMANDARI MEDICALE:

-NaOH este o substanta puternic coroziva
-inhalarea de praf de NaOH provoaca leziunigrave ale tractului respirator, care se manifesta prin traheobronsita acuta
- NaOH ingerat produce leziuni grave pe mucoasele tubului digestiv, care fac ca deglutitia sa fie chinuitoare si adesea imposibila
-contactul cu pielea si globii oculari produce arsuri severe; ele dureaza mult si se vindeca greu
-in cazul ingerarii se administreaza lapte, sucuri citrice, acid acetic 3-5% cu bucatele de ghiata
-in cazul unui contact direct, pielea se va spala imediat cu multa apa

IOD

PROPRIETATI FIZICE:

-M=253.84
-punct de topire:112.9^{o}C
-punct de fierbere:183°C
-solid,de culoare violet-negru, cu luciu metalic, cu miros caracteristic
-prin incalzire, iodul nu se topeste, ci trece direct in stare de vapori-sublima
-I_2 se dizolva usor in solventi organici si in solutii apoase de ioduri

RECOMANDARI TEHNICE:

-se pastreaza in vase de sticla colorata, bine inchise, ferite de lumina si caldura
-manipularea I_2 trebuie facuta cu multa grija si numai sub nisa cu tiraj bun

RECOMANDARI MEDICALE:

-toxicitatea I_2 este foarte mare
-inhalarea de vapori de iod produce iritatia mucoasei tractului respirator, pielii si chiar edem pulmonar acut
-la ingerarea de tinctura de iod apare guat metalic, apoi arsuri in gura, varsaturi, diaree
-contactul pielii cu cristale sau solutii concentrate de iod este urmat de aparitia de leziuni asemanatoare cu arsurile termice
-la ingerare se administreaza oral, mari cantitati de amidon, apoi spalatura gastrica cu tiosulfat de sodiu 1% , pina la disparitia culorii albastre a amidonului ingerat
-tegumentele arse se spala cu multa apa calda, apoi cu tiosulfat de sodiu 10%

MAGNEZIUL

PROPRIETATI FIZICE:

-M=24.3
-punct de topire:651°C
-metal moale, alb, stralucitor

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

RECOMANDARI TEHNICE:

-Mg sub forma de pulbere, aschii, foi sau sirma se pastreaza in ambalaje bine inchise, ferite de flacara sau substante oxidante
-metal periculos cind este expus la flacara sau in prezenta substantelor oxidante; poate sa arda intr-o atmosfera de CO_2; la incalzire in atmosfera de clor si brom, precum si invapori de sulf si iod se aprinde; ca mijloace de stingere se folosesc CCl_4 si prafuri stingatoare
-este contraindicat sa se patreze Mg intr-o atmosfera cu vapori de halogeni sau sulf

RECOMANDARI MEDICALE:

-pulberea de Mg poate produce iritatii ale ochilor, nasului si gitului; ranile, taieturile sau arsurile in contact cu Mg devin dureroase si se vindeca greu (Mg produce asa numita "cangrena gazoasa chimica")

PIRIDINA

PROPRIETATI FIZICE:

-M=79.1
-punct de topire:-42°C
-punct de fierbere:115.3^{o}C
-temperatura de autoaprindere:574°C
-densitatea:0.9878 g/cm^{3}
-lichid cu miros specific
-solubila in apa si in dizolvanti organici

RECOMANDARI TEHNICE:

-piridina se pastreaza in sticle brune, inchise etans, ferite de caldura si lumina
-lichid usor inflamabil cind este expus la caldura; vaporii de piridina in amestec cu aerul formeaza proportii explozive; ca mijloace de stingere se recomanda CO_2, CCl_4
-la manipularea piridinei se va evita contactul acesteia cu pielea sau imbracamintea

RECOMANDARI MEDICALE:

-lucrul in atmosfera de piridina produce inrosirea si lacrimarea ochilor, stranut, arsuri in git, tuse, ameteli,oboseala
-piridina actioneaza asupra pielii producind iritatii si eczeme
-nu vor lucra cu piridina persoanele cu afectiuni cutanate,sanguine,ale ficatului si rinichilor

ZINC

PROPRIETATI FIZICE:

-M=65.38
-punct de topire:419.4^{o}C
-punct de fierbere:907°C

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

metal relativ moale care taiat proaspat are un luciu - cenusiu albastrui

RECOMANDARI TEHNICE:

-Zn sub forma de granule sau pulbere se pastreaza in borcane busonate, bine inchise
-sub actiunea flacarii, in atmosfera de oxigen, Zn se aprinde si arde; ca mijloace de stingere se recomanda apa pulverizata sub presiune si CO_2

RECOMANDARI MEDICALE:

-intoxicatia poate fi provocata prin inhalarea pulberii de Zn si, in special, prin ingestia sarurilor sale; apare initial senzatia de dulce, urmata de arsura in gura, esofag si stomac
-se recomanda persoanelor cu afectiuni respiratorii sa nu lucreze cu Zn
-in caz de ingestie se va face spalatura gastrica cu apa, lapte, suspensie de MgO si provocare de varsaturi

BIBLIOGRAFIE:

V.Sunel, G.I.Rusu, M.Rusu, I.Caplanus: *Substante chimice utilizate in laboratoare*, Ed.Univ."Al.I.Cuza", Iasi, 1993
M.Cotrau, L.Popa, T.Stan, M.Predd, M.Kincses-Ajtay: *Toxicologie*, Ed.Didactica si Pedagogica, Bucuresti, 1991
Enciclopedia de Chimie, vol 1-6, Ed.Stiintifica si Enciclopedica, Bucuresti, 1986

VERIFICAT 2017

Tiparul s-a efectuat sub c-da nr. 119/1994
la Tipografia Editurii Universităţii Bucureşti

BIBLIOTECA CENTRALA UNIVERSITARA BUCUREŞTI

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

DATA
RESTITUIRII

09. FEB. 2002	02 2020	
	09 MAR. 2020	
12 FEB 2020		
17 FEB 2020		
19 FEB 2020		
21 FEB 2020		
28 2020		
04 MAR. 2020		
06 MAR. 2020		

DE SPIRITU ET ANIMA

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ISBN 973-9160-80-8

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro